

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-277950

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月8日

G 03 C 7/38
1/12
7/26

7915-2H

7915-2H

6771-2H※審査請求 未請求 発明の数 1 (全51頁)

⑮ 発明の名称 写真要素

⑯ 特 願 昭60-119362

⑰ 出 願 昭60(1985)6月1日

⑱ 発 明 者 宇 佐 川 泰 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 斉 藤 洋 一 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 山 下 潔 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 国 枝 直 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 社

⑳ 代 理 人 弁理士 市之瀬 富夫
 最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

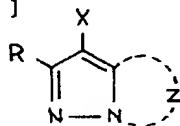
1. 発明の名称

写真要素

2. 特許請求の範囲

炭素原子を挟んで窒素原子及びテルル原子を環
 構成原子として有する5員複素環核を少なくとも
 1つの基本核として有する増感色素と一般式〔I〕
 で表わされるマゼンタカブラーの少なくとも1つ
 とを組合せ 含有するハロゲン化銀写真要素。

一般式〔I〕



〔式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な
 非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環
 は置換基を有してもよい。

Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との
 反応により離脱しうる置換基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。〕

3. 発明の詳細な説明

本発明は、分光増感されたハロゲン化銀カラー
 写真要素に関し、特に試料の保存中におけるカブ
 ラーと分光増感色素との相互作用による減感を防
 止した緑感性ハロゲン化銀カラー写真要素に関す
 る。ハロゲン化銀写真要素において、ある種の増
 感色素をハロゲン化銀乳剤に添加して、その感光
 波長域を更に長波側に増大させる技術、すなわち
 分光増感技術はよく知られている。

分光増感の強度は、増感色素の構造、ハロゲン
 化銀組成、晶癖、銀イオン濃度等により影響され
 る。

更に、分光感度は乳剤中の安定剤、カブリ防止
 剤、塗布助剤、カラーカブラーなどの写真用添加
 剤によっても影響される。

後述する一般式〔I〕で表わされるマゼンタカ
 ブラーは、それにより生ずるマゼンタ色素が、イ
 エロー色素の副吸収が少なく色再現性に優れてい
 ることが知られているが、それを用いた場合、増
 感色素として従来公知のシアニン色素では試料の

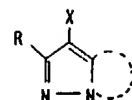
保存中における感度の低下を十分に無くすることができなかった。

従って本発明の目的は、一般式〔I〕で示されるようなマゼンタカラーカプラーと増感色素による試料の保存中における感度の低下の少ないハロゲン化銀カラー写真要素を提供することである。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、本発明の上記目的は、一般式〔I〕のカラーカプラーを含むハロゲン化銀写真乳剤には、炭素原子を挟んで窒素原子及びテルル原子を環構成原子として有する5員複素環核を少なくとも1つの基本核として有する増感色素の少なくとも1つを組合せることにより達成されることを見出した。

以下余白

一般式〔I〕



〔式中Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表し、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。〕

Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる置換基を表す。

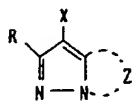
またRは水素原子または置換基を表す。〕

以下余白

次に本発明を具体的に説明する。

本発明に係る前記一般式〔I〕

一般式〔I〕



で表されるマゼンタカプラーに於いて、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表し、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる置換基を表す。

またRは水素原子または置換基を表す。

前記Rの表す置換基としては、例えばハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、スピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シロキシ基、ア

シルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子が挙げられ、特に塩素原子が好ましい。

Rで表されるアルキル基としては、炭素数1～32のもの、アルケニル基、アルキニル基としては炭素数2～32のもの、シクロアルキル基、シクロアルケニル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基は直鎖でも分岐でもよい。

また、これらアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基は置換基〔例えばアリール、シアノ、ハロゲン原子、ヘテロ環、シクロアルキル、シクロアルケニル、スピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残

基の他、アシル、カルボキシ、カルバモイル、アルコキシカルボニル、アリアルオキシカルボニルの如くカルボニル基を介して置換するもの、更にはヘテロ原子を介して置換するもの〔具体的にはヒドロキシ、アルコキシ、アリアルオキシ、ヘテロ環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ等の酸素原子を介して置換するもの、ニトロ、アミノ(ジアルキルアミノ等を含む)、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリアルオキシカルボニルアミノ、アシルアミノ、スルホンアミド、イミド、ウレイド等の窒素原子を介して置換するもの、アルキルチオ、アリアルチオ、ヘテロ環チオ、スルホニル、スルフィニル、スルファモイル等の硫黄原子を介して置換するもの、ホスホニル等の燐原子を介して置換するもの等〕を有していてもよい。

具体的には例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、1-ヘキシルノニル基、1,1'-ジベンチルノニル基、2-クロル-n-ブチル基、

ノキシ)テトラデカンアミド]フェニル基等が挙げられる。

Rで表されるヘテロ環基としては5~7員のもの好ましく、置換されていてもよく、又縮合していてもよい。具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

Rで表されるアシル基としては、例えばアセチル基、フェニルアセチル基、ドデカノイル基、 α -2,4-ジ-*n*-アミルフェノキシブタノイル基等のアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、3-ペンタデシルオキシベンゾイル基、*p*-クロルベンゾイル基等のアリアルカルボニル基等が挙げられる。

Rで表されるスルホニル基としてはメチルスルホニル基、ドデシルスルホニル基の如きアルキルスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、*p*-トルエンスルホニル基の如きアリアルスルホニル基等が挙げられる。

Rで表されるスルフィニル基としては、エチル

トリフルオロメチル基、1-エトキシトリデシル基、1-ノトキシイソプロピル基、*n*-タンスルホニルエチル基、2,4-ジ-*n*-アミルフェノキシメチル基、アニリノ基、1-フェニルイソプロピル基、3-*n*-ブタンスルホンアミノフェノキシプロピル基、3-4'-[α -(4''-(*p*-ヒドロキシベンゼンスルホニル)フェノキシ)]ドデカノイルアミノ]フェニルプロピル基、3-[4'-[α -(2'',4''-ジ-*n*-アミルフェノキシ)ブタンアミド]フェニル]-プロピル基、4-[α -(*o*-クロルフェノキシ)テトラデカンアミド]フェノキシ]プロピル基、アリル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

Rで表されるアリアル基としてはフェニル基が好ましく、置換基(例えば、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基等)を有していてもよい。

具体的には、フェニル基、4-*n*-ブチルフェニル基、2,4-ジ-*n*-アミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、ヘキサデシロキシフェニル基、4'-[α -(4''-*n*-ブチルフェ

スルフィニル基、オクチルスルフィニル基、3-フェノキシブチルスルフィニル基の如きアルキルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、*n*-ペンタデシルフェニルスルフィニル基の如きアリアルスルフィニル基等が挙げられる。

Rで表されるホスホニル基としてはブチルオクチルホスホニル基の如きアルキルホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基の如きアルコキシホスホニル基、フェノキシホスホニル基の如きアリアルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基の如きアリアルホスホニル基等が挙げられる。

Rで表されるカルバモイル基は、アルキル基、アリアル基(好ましくはフェニル基)等が置換していてもよく、例えばN-メチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ペンタデシルオクチルエチル)カルバモイル基、N-エチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-[3-(2,4-ジ-*n*-アミルフェノキシ)プロピル]カルバモイル基等が挙げられる。

以下余白

Rで表されるスルファモイル基はアルキル基、アリール基(好ましくはフェニル基)等が置換していてもよく、例えばN-プロピルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、N-(2-ペンタデシルオキシエチル)スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基等が挙げられる。

Rで表されるスピロ化合物残基としては例えばスピロ[3.3]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

Rで表される有機炭化化合物残基としては例えばビスクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル、トリシクロ[3.3.1.1^{'''}]デカン-1-イル、7,7-ジメチル-ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

Rで表されるアルコキシ基は、更に前記アルキル基への置換基として挙げたものを置換していてもよく、例えばメトキシ基、プロポキシ基、2-エトキシエトキシ基、ペンタデシルオキシ基、2-ドデシルオキシエトキシ基、フェネチルオキシ

でもよく、具体的にはアセチルオキシ基、α-クロルアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

Rで表されるカルバモイルオキシ基は、アルキル基、アリール基等が置換していてもよく、例えばN-エチルカルバモイルオキシ基、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基等が挙げられる。

Rで表されるアミノ基はアルキル基、アリール基(好ましくはフェニル基)等で置換されていてもよく、例えばエチルアミノ基、アニリノ基、α-クロルアニリノ基、3-ペンタデシルオキシカルボニルアニリノ基、2-クロル-5-ヘキサデカンアミドアニリノ基等が挙げられる。

Rで表されるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基(好ましくはフェニルカルボニルアミノ基)等が挙げられ、更に置換基を有してもよく具体的にはアセトアミド基、α-エチルプロパンアミド基、N-フェニルアセトアミド基、ドデカンアミ

ドキシ基等が挙げられる。

Rで表されるアリールオキシ基としてはフェニルオキシ基が好ましく、アリール核は更に前記アリール核への置換基又は原子として挙げたもので置換されていてもよく、例えばフェノキシ基、p-ト-ブチルフェノキシ基、o-ペンタデシルフェノキシ基等が挙げられる。

Rで表されるヘテロ環オキシ基としては5~7員のヘテロ環を有するものが好ましく該ヘテロ環は更に置換基を有していてもよく、例えば、3,4,5,6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基が挙げられる。

Rで表されるシロキシ基は、更にアルキル基等で置換されていてもよく、例えば、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等が挙げられる。

Rで表されるアシルオキシ基としては、例えばアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等が挙げられ、更に置換基を有してい

ド基、2,4-ジ-1-アミルフェノキシアセトアミド基、α-3-ヒ-ブチル4-ヒドロキシフェノキシブタンアミド基等が挙げられる。

Rで表されるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられ、更に置換基を有してもよい。具体的にはメチルスルホニルアミノ基、ペンタデシルスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基、2-メトキシ-5-ヒ-アミルベンゼンスルホンアミド基等が挙げられる。

Rで表されるイミド基は、開鎖状のものでも、環状のものでもよく、置換基を有していてもよく、例えばコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等が挙げられる。

Rで表されるウレイド基は、アルキル基、アリール基(好ましくはフェニル基)等により置換されていてもよく、例えばN-エチルウレイド基、N-メチル-N-デシルウレイド基、N-フェニル

フレイド基、N-ポートリルウレイド基等が挙げられる。

Rで表されるスルファモイルアミノ基は、アルキル基、アリール基(好ましくはフェニル基)等で置換されていてもよく、例えばN,N-ジブチルスルファモイルアミノ基、N-メチルスルファモイルアミノ基、N-フェニルスルファモイルアミノ基等が挙げられる。

Rで表されるアルコキシカルボニルアミノ基としては、更に置換基を有していてもよく、例えばメトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、オクタデシルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

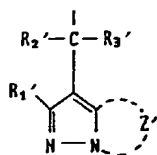
Rで表されるアリールオキシカルボニルアミノ基は、置換基を有していてもよく、例えばフェノキシカルボニルアミノ基、4-メチルフェノキシカルボニルアミノ基が挙げられる。

Rで表されるアルコキシカルボニル基は更に置換基を有していてもよく、例えばメトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルオ

キルのヘテロ環チオ基が好ましく、更に縮合環を有してもよく、又置換基を有していてもよい。例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基が挙げられる。

Xの表す発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる置換基としては、例えばハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)の他炭素原子、酸素原子、硫黄原子または窒素原子を介して置換する基が挙げられる。

炭素原子を介して置換する基としては、カルボキシル基の他例えば一般式



(R₁'は前記Rと同義であり、Z'は前記Zと同義であり、R₂'及びR₃'は水素原子、アリール基、アルキル基又はヘテロ環基を表す。)で示される基、ヒドロキシメチル基、トリフェニルメチル基

キシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、エトキシメトキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

Rで表されるアリールオキシカルボニル基は更に置換基を有していてもよく、例えばフェノキシカルボニル基、p-クロルフェノキシカルボニル基、o-ペンタデシルオキシフェノキシカルボニル基等が挙げられる。

Rで表されるアルキルチオ基は、更に置換基を有していてもよく、例えば、エチルチオ基、ドデシルチオ基、オクタデシルチオ基、フェネチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基が挙げられる。

Rで表されるアリールチオ基はフェニルチオ基が好ましく更に置換基を有してもよく、例えばフェニルチオ基、p-メトキシフェニルチオ基、2-ヒオキシルフェニルチオ基、3-オクタデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、p-アセトアミノフェニルチオ基等が挙げられる。

Rで表されるヘテロ環チオ基としては、5-7が挙げられる。

酸素原子を介して置換する基としては例えばアルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキルオキサリルオキシ基、アルコキシオキサリルオキシ基が挙げられる。

該アルコキシ基は更に置換基を有してもよく、例えば、エトキシ基、2-フェノキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、フェネチルオキシ基、p-クロルベンジルオキシ基等が挙げられる。

該アリールオキシ基としては、フェノキシ基が好ましく、該アリール基は、更に置換基を有していてもよい。具体的にはフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、3-ドデシルフェノキシ基、4-メタンスルホンアミドフェノキシ基、4-(α-(3'-ペンタデシルフェノキシ)ブタンアミド)フェノキシ基、ヘキシデシルカルバモイルメトキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-メタンスルホニルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、p

ーメトキシフェノキシ基等が挙げられる。

該ヘテロ環オキシ基としては、5～7員のヘテロ環オキシ基が好ましく、縮合環であってもよく、又置換基を有していてもよい。具体的には、1-フェニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基等が挙げられる。

該アシルオキシ基としては、例えばアセトキシ基、ブタノルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、シンナモイルオキシ基の如きアルケニルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基の如きアリールカルボニルオキシ基が挙げられる。

該スルホニルオキシ基としては、例えばブタンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基が挙げられる。

該アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えばエトキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基が挙げられる。

該アリールオキシカルボニル基としてはフェノキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。

該アルキルオキサリルオキシ基としては、例え

は、ドデシルオキシチオカルボニルチオ基等が挙げられる。

上記窒素原子を介して置換する基としては、例えば一般式 $\text{—N} \begin{array}{l} \text{R}_4' \\ \text{R}_5' \end{array}$ で示されるものが挙げられる。ここに R_4' 及び R_5' は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシル基、スルホニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基を表し、 R_4' と R_5' は結合してヘテロ環を形成してもよい。但し R_4' と R_5' が共に水素原子であることはない。

該アルキル基は直鎖でも分岐でもよく、好ましくは、炭素数1～22のものである。又、アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては例えばアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミノ基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カ

バモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子が挙げられる。

該アルコキシオキサリルオキシ基としては、エトキシオキサリルオキシ基等が挙げられる。

硫黄原子を介して置換する基としては、例えばアルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルオキシチオカルボニルチオ基が挙げられる。

該アルキルチオ基としては、ブチルチオ基、2-シアノエチルチオ基、フェネチルチオ基、ベンジルチオ基等が挙げられる。

該アリールチオ基としてはフェニルチオ基、4-メタンスルホンアミドフェニルチオ基、4-ドデシルフェネチルチオ基、4-ノナフルオロペンタンアミドフェネチルチオ基、4-カルボキシフェニルチオ基、2-エトキシ-5-ヒープチルフェニルチオ基等が挙げられる。

該ヘテロ環チオ基としては、例えば1-フェニル-1,2,3,4-テトラゾリル-5-チオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基等が挙げられる。

該アルキルオキシチオカルボニルチオ基として

ルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子が挙げられる。該アルキル基の具体的なものとしては、例えばエチル基、オキチル基、2-エチルヘキシル基、2-クロルエチル基が挙げられる。

R_4' 又は R_5' で表されるアリール基としては、炭素数6～32、特にフェニル基、ナフチル基が好ましく、該アリール基は、置換基を有してもよく置換基としては上記 R_4' 又は R_5' で表されるアルキル基への置換基として挙げたもの及びアルキル基が挙げられる。該アリール基として具体的なものとしては、例えばフェニル基、1-ナフチル基、4-メチルスルホニルフェニル基が挙げられる。

R_4' 又は R_5' で表されるヘテロ環基としては5～6員のものが好ましく、縮合環であってもよく、置換基を有してもよい。具体例としては、2-フリル基、2-キノリル基、2-ピリミジル基、2

ーベンゾチアゾリル基、2-ピリジル基等が挙げられる。

R、'又はR、'で表されるスルファモイル基としては、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアリールスルファモイル基等が挙げられ、これらのアルキル基及びアリール基は前記アルキル基及びアリール基について挙げた置換基を有していてもよい。スルファモイル基の具体例としては例えばN,N-ジエチルスルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N-ドデシルスルファモイル基、N-p-トリルスルファモイル基が挙げられる。

R、'又はR、'で表されるカルバモイル基としては、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基等が挙げられ、これらのアルキル基及びアリール基は前記アルキル基及びアリール基について挙げた置換基を有していてもよい。カルバモイル基の具体例

R、'又はR、'で表されるアリールオキシカルボニル基は、前記アリール基について挙げたものを置換基として有してもよく、具体的にはフェノキシカルボニル基等が挙げられる。

R、'又はR、'で表されるアルコキシカルボニル基は、前記アルキル基について挙げた置換基を有してもよく、具体的なものとしてはメトキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、ベンジロキシカルボニル基等が挙げられる。

R、'及びR、'が結合して形成するヘテロ環としては5-6員の方が好ましく、飽和でも、不飽和でもよく、又、芳香族性を有していても、いなくてもよく、又、縮合環でもよい。該ヘテロ環としては例えばN-フタルイミド基、N-コハク酸イミド基、4-N-ウラゾリル基、1-N-ヒダントイニル基、3-N-2,4-ジオキソオキサゾリジニル基、2-N-1,1-ジオキソ-3-(2H)-オキソ-1,2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-ピロリジニル基、1-ピラゾリル基、1-ピラゾリジニル基、1-ピペリジニル

としては例えばN,N-ジエチルカルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N-ドデシルカルバモイル基、N-p-シアノフェニルカルバモイル基、N-p-トリルカルバモイル基が挙げられる。

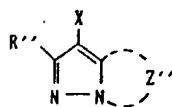
R、'又はR、'で表されるアシル基としては、例えばアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基が挙げられ、該アルキル基、該アリール基、該ヘテロ環基は置換基を有していてもよい。アシル基として具体的なものとしては、例えばヘキサフルオロブタノイル基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゾイル基、アセチル基、ベンゾイル基、ナフトエ基、2-フリルカルボニル基等が挙げられる。

R、'又はR、'で表されるスルホニル基としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基が挙げられ、置換基を有してもよく、具体的なものとしては例えばエタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ナフタレンスルホニル基、p-クロルベンゼンスルホニル基等が挙げられる。

基、1-ピロリニル基、1-イミダゾリル基、1-イミダゾリニル基、1-インドリル基、1-イソインドリニル基、2-イソインドリル基、2-イソインドリニル基、1-ベンゾトリアゾリル基、1-ベンゾイミダゾリル基、1-(1,2,4-トリアゾリル)基、1-(1,2,3-トリアゾリル)基、1-(1,2,3,4-テトラゾリル)基、N-モルホリニル基、1,2,3,4-テトラヒドロキノリル基、2-オキソ-1-ピロリジニル基、2-1H-ピリドン基、フタラジオン基、2-オキソ-1-ピペリジニル基等が挙げられ、これらヘテロ環基はアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アシル基、スルホニル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ウレイド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、イミド基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、ハロゲン原子等により置換されていてもよい。

またZ又はZ'により形成される含窒素複素環としては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環またはテトラゾール環等が挙げられ、前記環が有してもよい置換基としては前記Rについて述べたものが挙げられる。

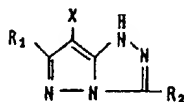
又、一般式〔I〕及び後述の一般式〔II〕～〔VII〕に於ける複素環上の置換基(例えば、R、R₁～R₆)が



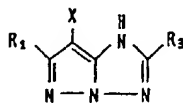
部分(ここにR'', X及びZ''は一般式〔I〕におけるR, X, Zと同義である。)を有する場合、所謂ビス体型カブラーを形成するが勿論本発明に包含される。又、Z, Z', Z''及び後述のZ₁により形成される環は、更に他の環(例えば5～7員のシクロアルケン)が縮合していてもよい。例えば一般式〔V〕においてはR₅とR₆が、一般式〔VII〕においてはR₇とR₈とが、互いに結合して環(例

一般式〔I〕で表されるものは更に具体的には例えば下記一般式〔II〕～〔VII〕により表される。

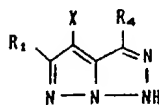
一般式〔II〕



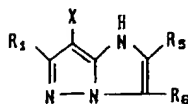
一般式〔III〕



一般式〔IV〕



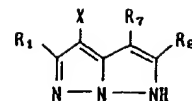
一般式〔V〕



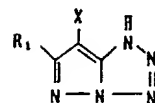
えば5～7員のシクロアルケン、ベンゼン)を形成してもよい。

以下余白

一般式〔VI〕



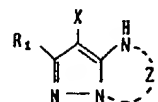
一般式〔VII〕



前記一般式〔II〕～〔VII〕に於いてR₁～R₈及びXは前記R及びXと同義である。

又、一般式〔I〕の中でも好ましいのは、下記一般式〔VII〕で表されるものである。

一般式〔VII〕



式中R₁, X及びZ₁は一般式〔I〕におけるR, X及びZと同義である。

前記一般式〔II〕～〔VII〕で表されるマゼンタカブラーの中で特に好ましいのものは一般式〔II〕で表されるマゼンタカブラーである。

本発明の要旨要素を陽画像形成用に用いる場合、

又、一般式〔Ⅰ〕～〔Ⅶ〕における複素環上の置換基についていえば、一般式〔Ⅰ〕においてはRが、また一般式〔Ⅱ〕～〔Ⅶ〕においてはR₁が下記条件1を満足する場合が好ましく更に好ましいのは下記条件1及び2を満足する場合であり、特に好ましいのは下記条件1、2及び3を満足する場合である。

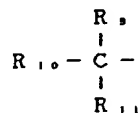
条件1 複素環に直結する根元原子が炭素原子である。

条件2 該炭素原子に水素原子が1個だけ結合している、または全く結合していない。

条件3 該炭素原子と隣接原子との間の結合が全て単結合である。

前記複素環上の置換基R及びR₁として最も好ましいのは、下記一般式〔Ⅸ〕により表されるものである。

一般式〔Ⅸ〕



成してもよく、更に該環にR₁が結合して有機炭化水素化合物残基を構成してもよい。

R₂、R₃により表される基は置換基を有してもよく、R₂、R₃により表される基の具体例及び該基が有してもよい置換基としては、前述の一般式〔Ⅰ〕におけるRが表す基の具体例及び置換基が挙げられる。

又、例えばR₂とR₃が結合して形成する環及びR₂、R₃により形成される有機炭化水素化合物残基の具体例及びその有してもよい置換基としては、前述の一般式〔Ⅰ〕におけるRが表すシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロ環基有機炭化水素化合物残基の具体例及びその置換基が挙げられる。

一般式〔Ⅸ〕の中でも好ましいのは、

(i) R₂、R₃の中の2つがアルキル基の場合、

(ii) R₂、R₃の中の1つ例えばR₂が水素原子であって、他の2つR₃とR₃が結合して根元炭素原子と共にシクロアルキルを形成する場合、

式中R₂、R₃及びR₁はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、スピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基を表し、R₂、R₃及びR₁の少なくとも2つは水素原子ではない。

又、前記R₂、R₃及びR₁の中の2つ例えばR₂とR₃は結合して飽和又は不飽和の環(例えばシクロアルカン、シクロアルケン、ヘテロ環)を形成する。

である。

更に(i)の中でも好ましいのは、R₂、R₃の中の2つがアルキル基であって、他の1つが水素原子またはアルキル基の場合である。

ここに該アルキル、該シクロアルキルは更に置換基を有してもよく該アルキル、該シクロアルキル及びその置換基の具体例としては前記一般式〔Ⅰ〕におけるRが表すアルキル、シクロアルキル及びその置換基の具体例が挙げられる。

以下余白

又、一般式〔I〕におけるZにより形成される環及び一般式〔VII〕におけるZにより形成される環が有してもよい置換基、並びに一般式〔II〕～〔VI〕における R_1 ～ R_6 としては下記一般式〔X〕で表されるものが好ましい。

一般式〔X〕



式中 R^1 はアルキレンを、 R^2 はアルキル、シクロアルキルまたはアリールを表す。

R^1 で示されるアルキレンは好ましくは直鎖部分の炭素数が2以上、より好ましくは3ないし6であり、直鎖、分岐を問わない。またこのアルキレンは置換基を有してもよい。

該置換基の例としては、前述の一般式〔I〕における R がアルキル基の場合該アルキル基が有してもよい置換基として示したものが挙げられる。

置換基として好ましいものとしてはフェニルが挙げられる。

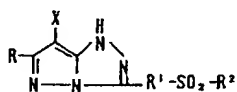
R^1 で示されるアルキレンの、好ましい具体例を以下に示す。

フェニル、ナフチルが挙げられる。該アリール基は置換基を有してもよい。該置換基としては例えば直鎖ないし分岐のアルキルの他、前述の R^1 への置換基として例示したものが挙げられる。

また、置換基が2個以上ある場合それらの置換基は、同一であっても異なってもよい。

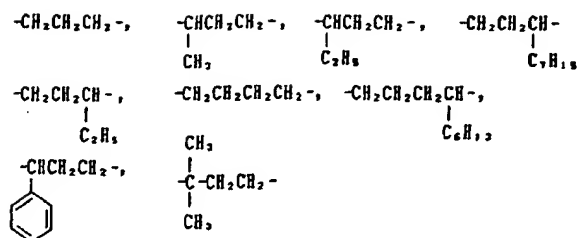
一般式〔I〕で表される化合物の中でも特に好ましいのは、下記一般式〔XI〕で表されるものである。

一般式〔XI〕



式中、 R 、 X は一般式〔I〕における R 、 X と同義であり R^1 、 R^2 は、一般式〔X〕における R^1 、 R^2 と同義である。

以下余白



R^2 で示されるアルキル基は直鎖、分岐を問わない。

具体的にはメチル、エチル、プロピル、iso-プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、オクチル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、2-ヘキシルデシルなどが挙げられる。

R^2 で示されるシクロアルキル基としては5～6員のもものが好ましく、例えばシクロヘキシルが挙げられる。

R^2 で示されるアルキル、シクロアルキルは置換基を有してもよく、その例としては、前述の R^1 への置換基として例示したものが挙げられる。

R^2 で示されるアリールとしては具体的には、

又、本発明の写真要素を陰画像形成用を用いる場合には、一般式〔I〕～〔VII〕における複素環上の置換基についていえば、一般式〔I〕においては R が、また一般式〔II〕～〔VII〕においては R_1 が下記条件1を満足する場合が好ましく、更に好ましいのは下記条件1及び2を満足する場合である。

条件1 複素環に直結する根元原子が炭素原子である。

条件2 該炭素原子に水素原子が少なくとも2個結合している。

前記複素環上の置換基 R 及び R_1 として最も好ましいのは、下記一般式〔IX〕により表わされるものである。

一般式〔IX〕



式中、 R_9 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、スルフィ

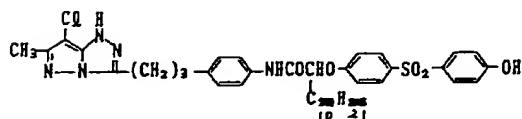
ニル基、ホスホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、スピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基を表わす。

R₉ により表わされる基は置換基を有してもよく、R₉ により表わされる基の具体例及び該基が有してもよい置換基としては、前述の一般式【I】におけるRが表わす基の具体例及び置換基が挙げられる。

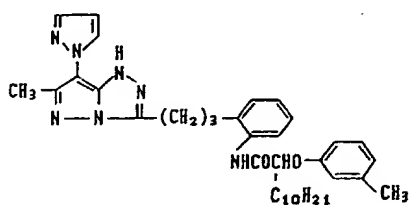
R₉ として好ましいのは水素原子またはアルキル基である。

以下余白

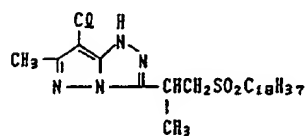
5



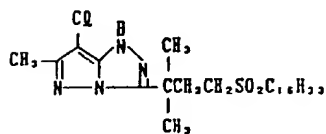
6



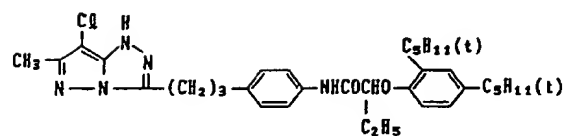
7



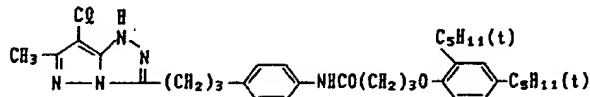
8



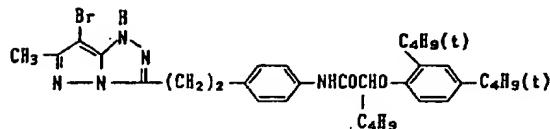
1



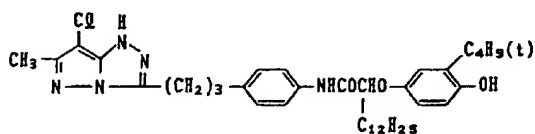
2



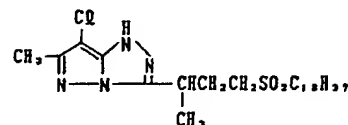
3



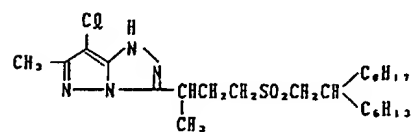
4



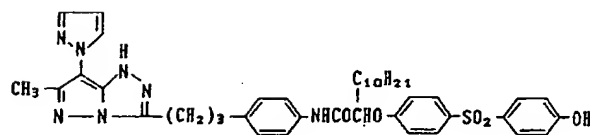
9



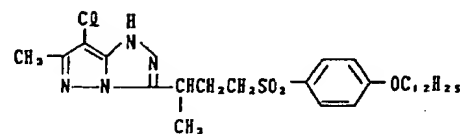
10



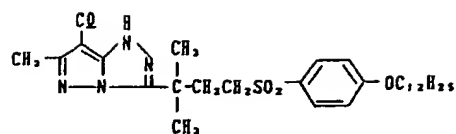
11



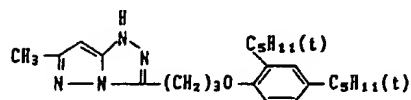
12



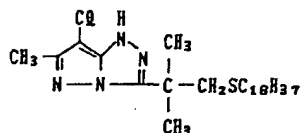
13



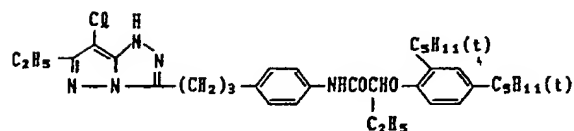
14



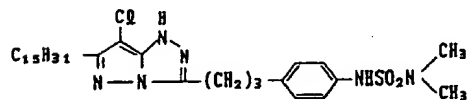
15



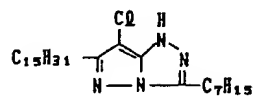
16



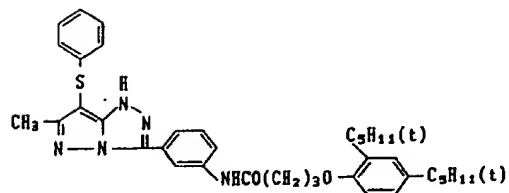
19



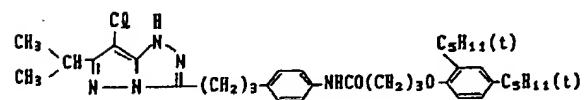
20



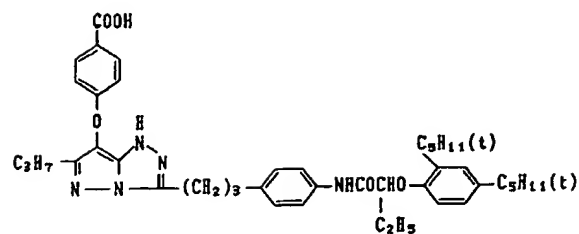
21



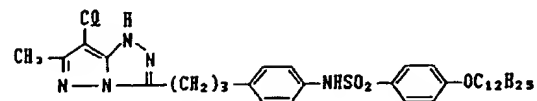
22



17

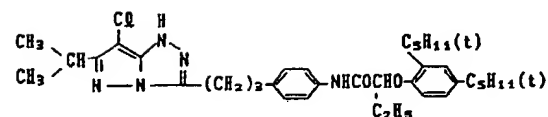


18

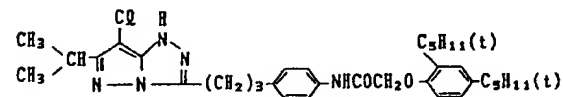


以下余白

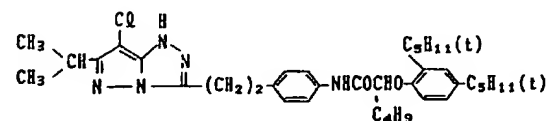
23



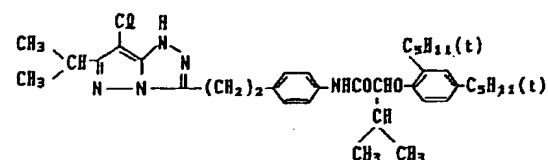
24

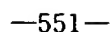


25

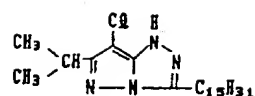


26

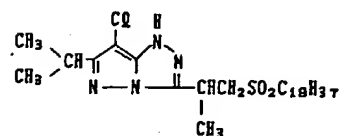




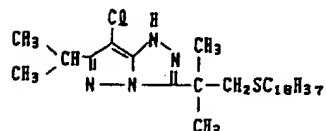
40



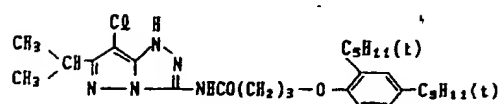
41



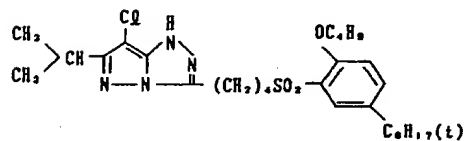
42



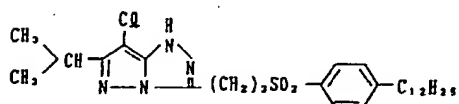
43



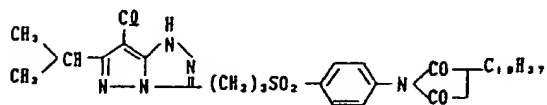
48



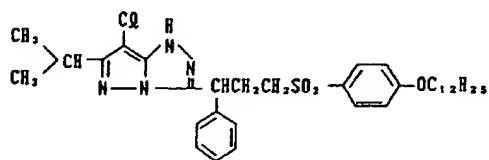
49



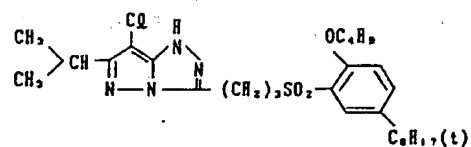
50



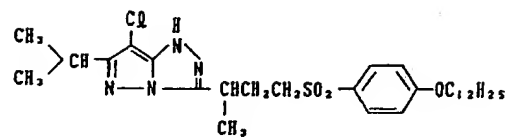
51



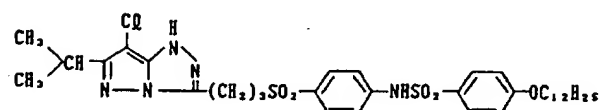
44



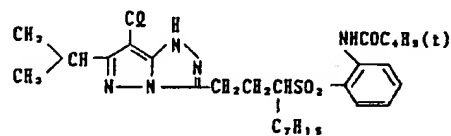
45



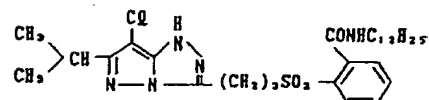
46



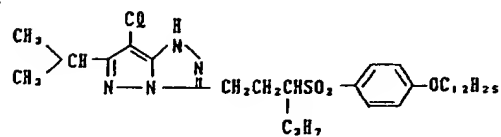
47



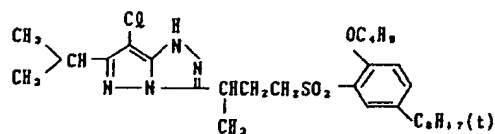
52



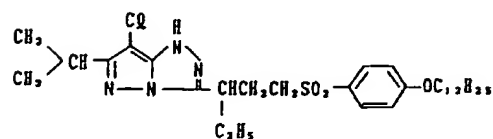
53

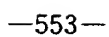
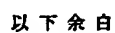


54

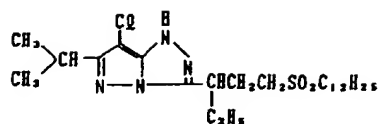


55

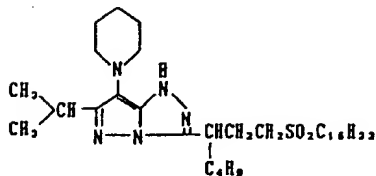




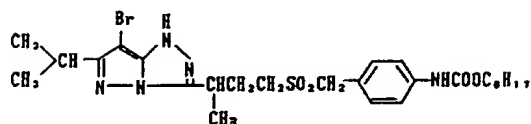
69



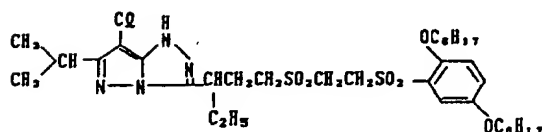
70



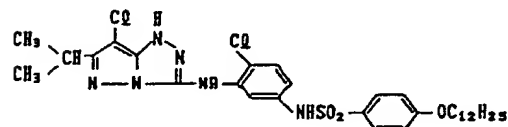
71



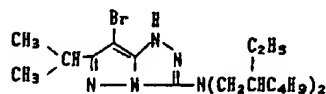
72



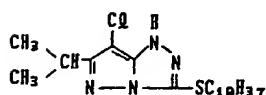
76



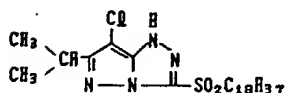
77



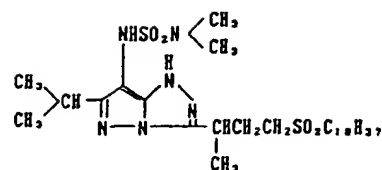
78



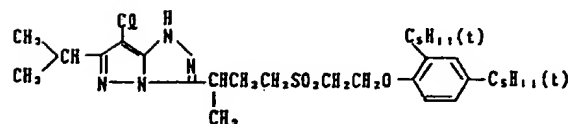
79



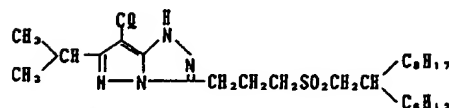
73



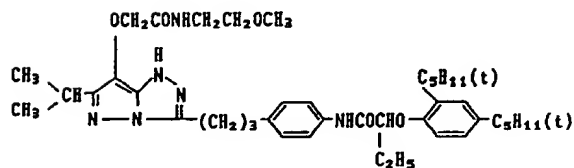
74



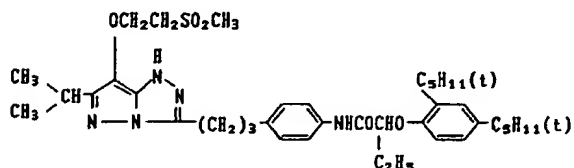
75



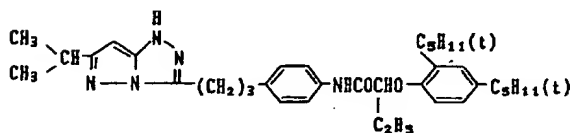
80



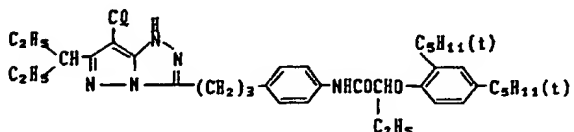
81



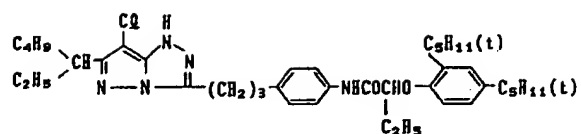
82



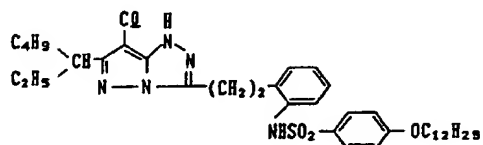
83



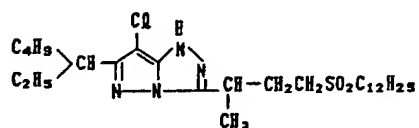
84



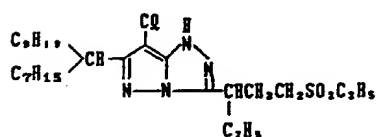
85



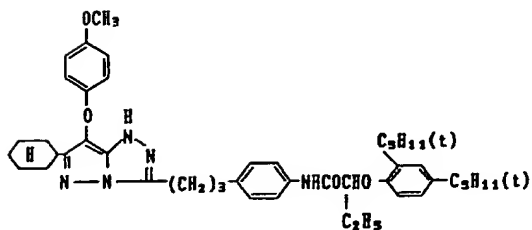
86



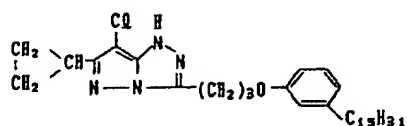
87



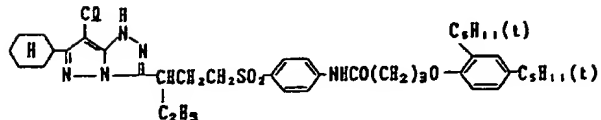
92



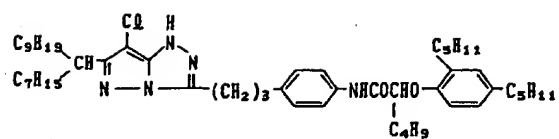
93



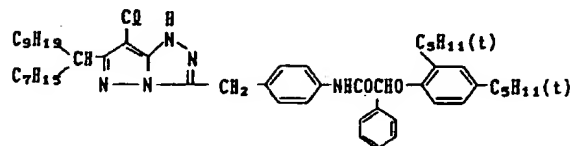
94



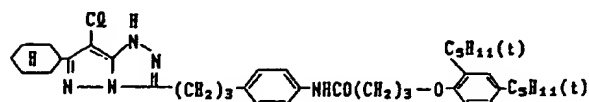
88



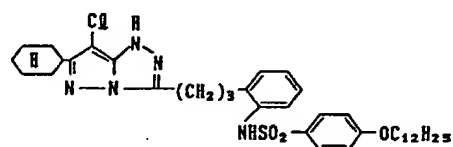
89



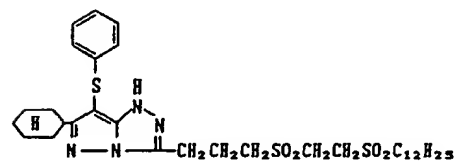
90



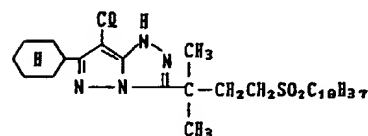
91



95

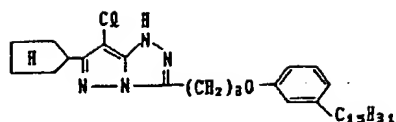


96

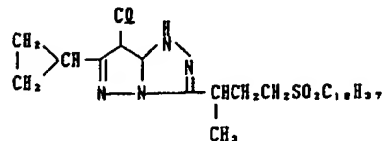


以下余白

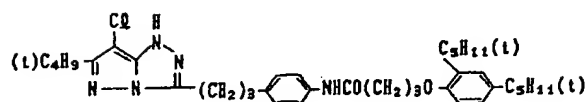
97



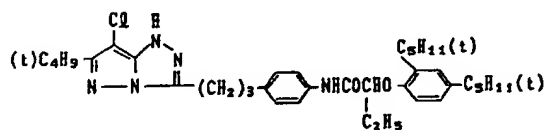
98



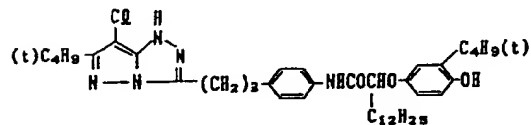
99



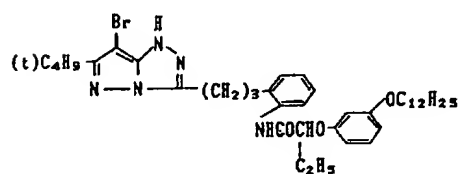
100



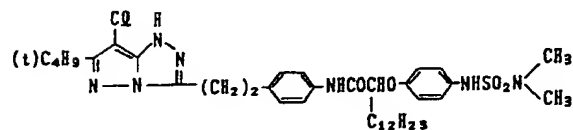
105



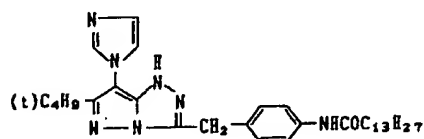
106



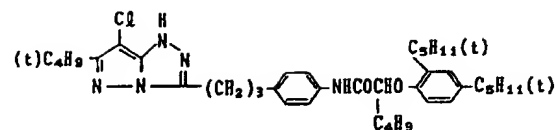
107



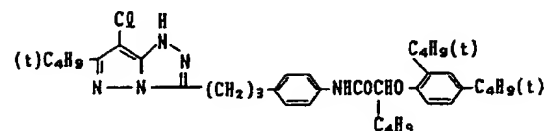
108



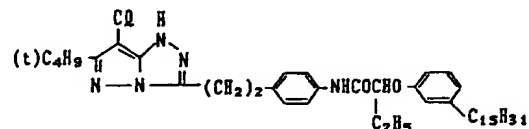
101



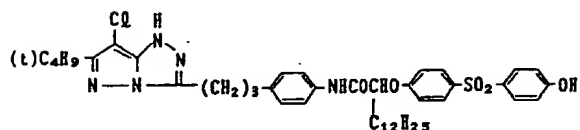
102



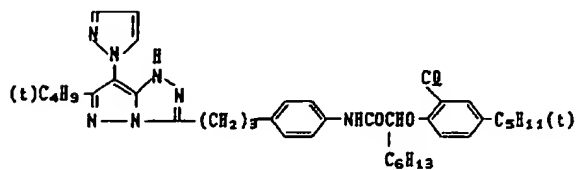
103



104

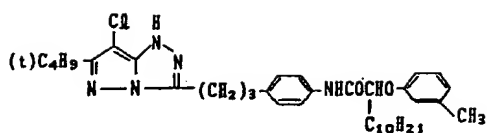


109

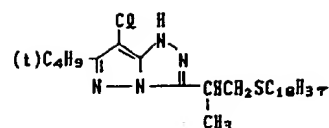


以下余白

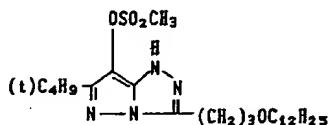
110



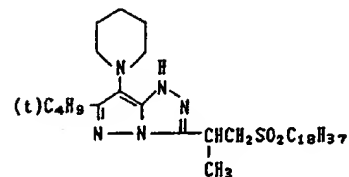
114



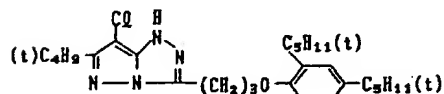
111



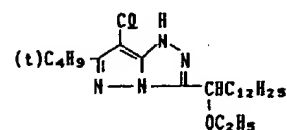
115



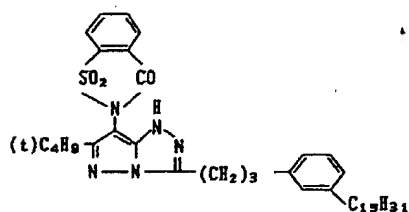
112



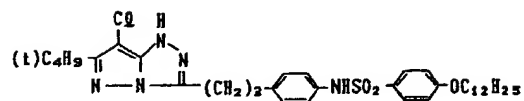
116



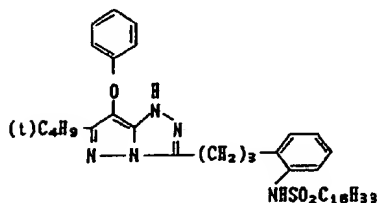
113



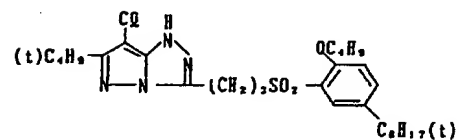
117



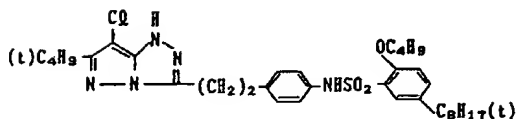
118



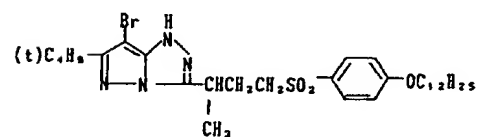
122



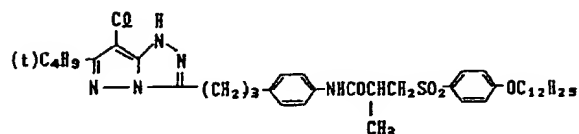
119



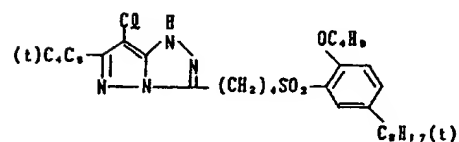
123



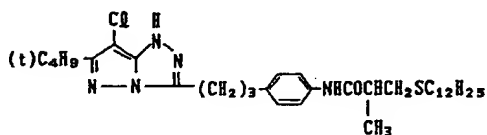
120



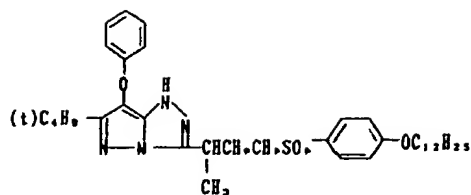
124



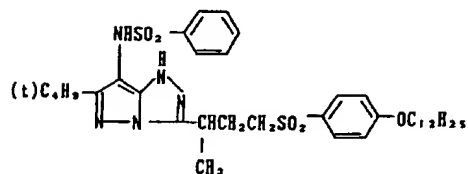
121



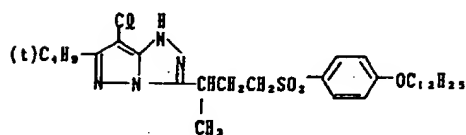
125



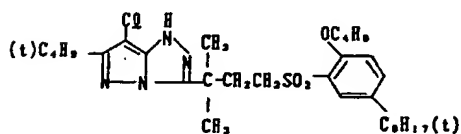
126



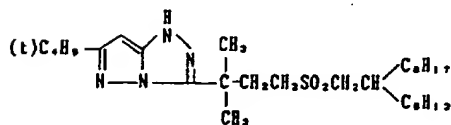
127



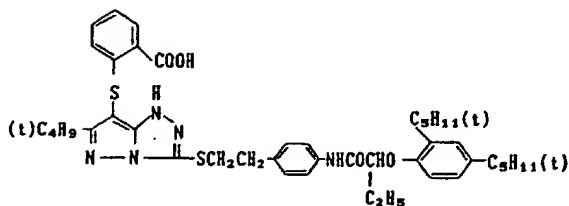
128



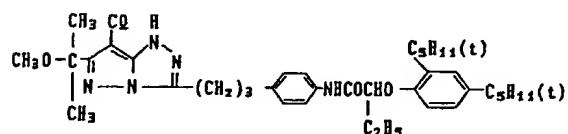
133



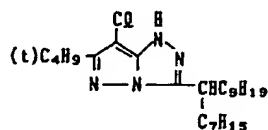
134



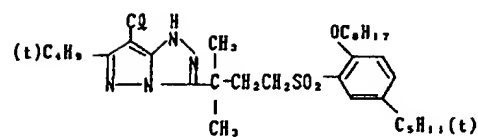
135



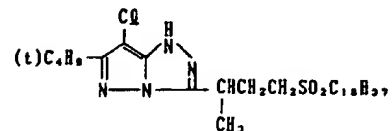
136



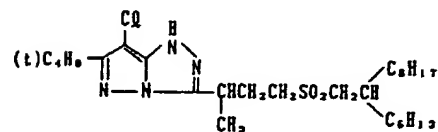
129



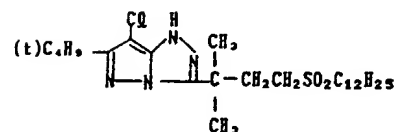
130



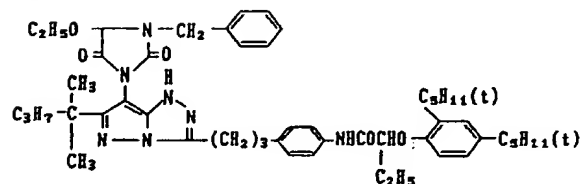
131



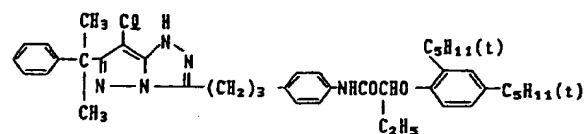
132



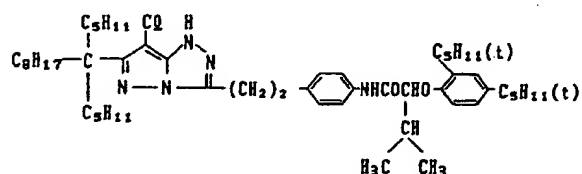
137



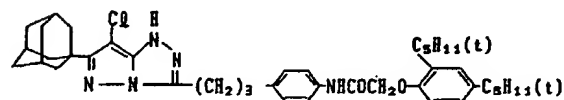
138



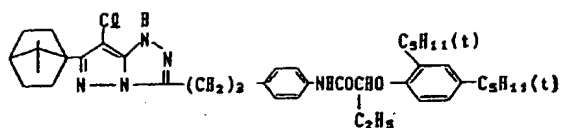
139



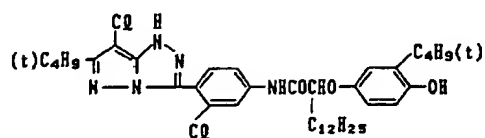
140



141

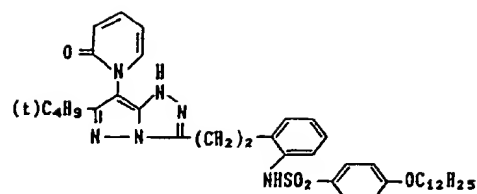


142

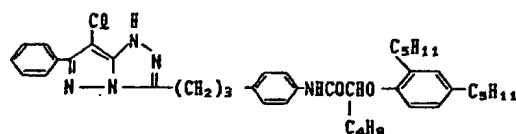


以下余白

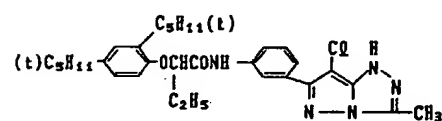
143



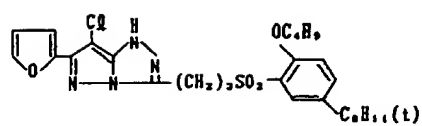
144



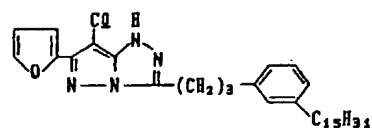
145



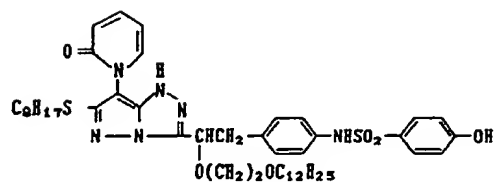
146



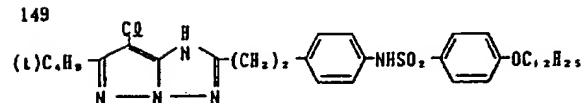
147



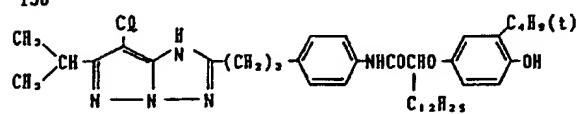
148



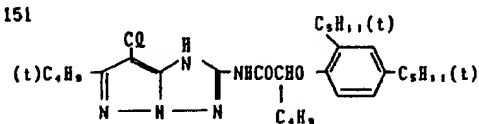
149



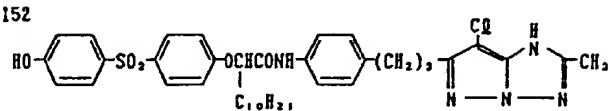
150



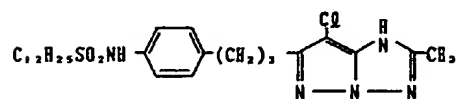
151



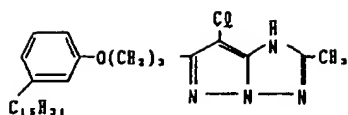
152



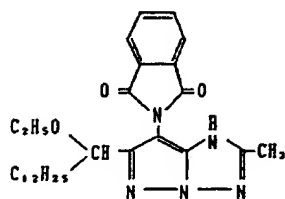
153



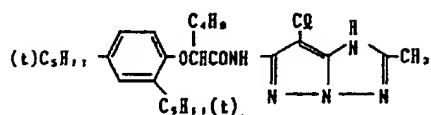
154



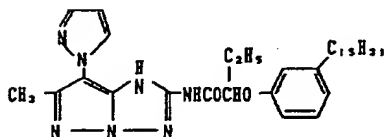
155



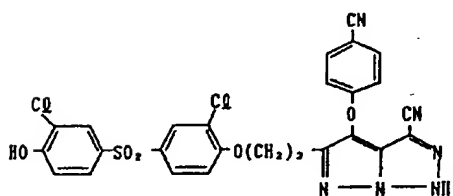
156



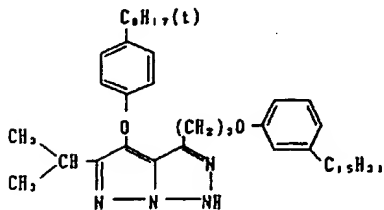
157



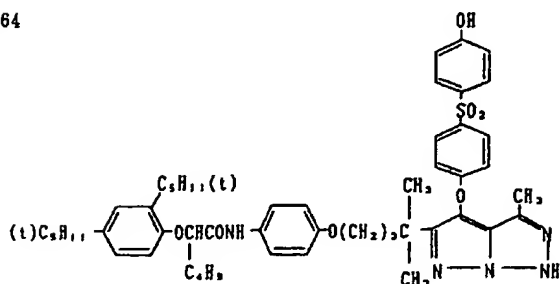
162



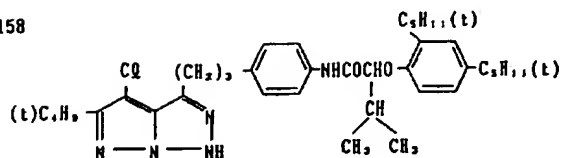
163



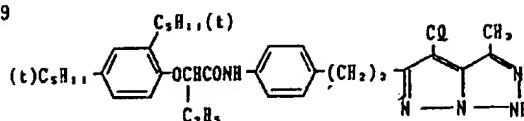
164



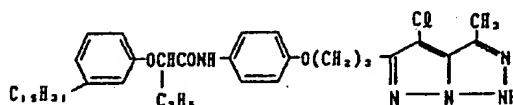
158



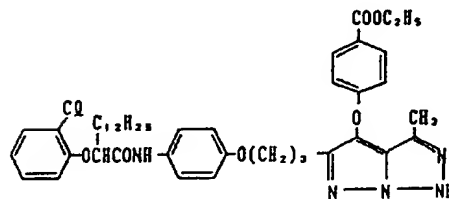
159



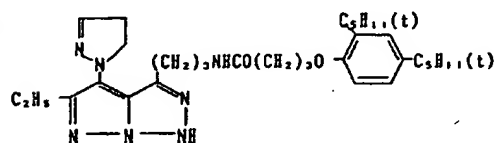
160



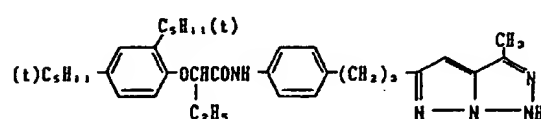
161



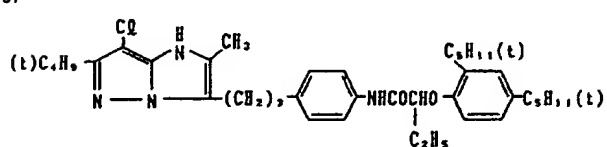
165



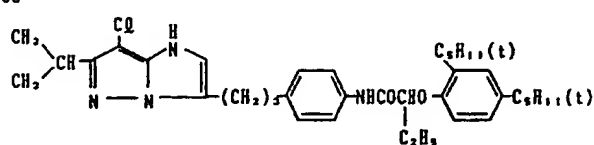
166



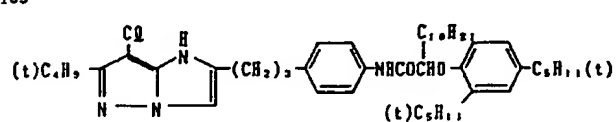
167



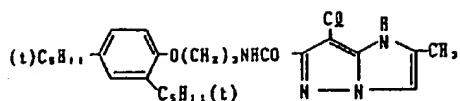
168



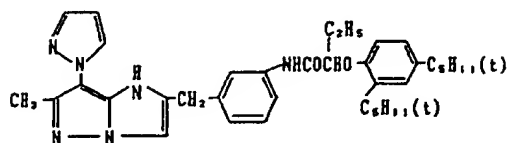
169



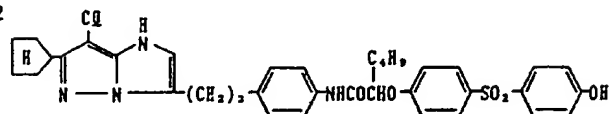
170



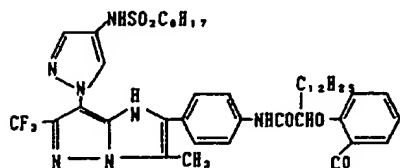
171



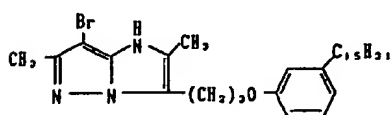
172



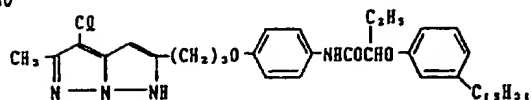
173



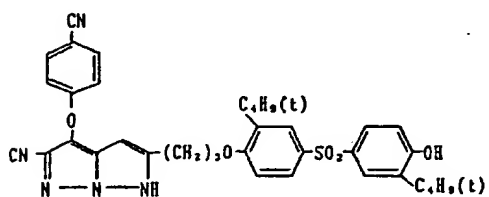
174



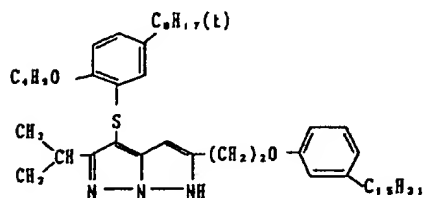
180



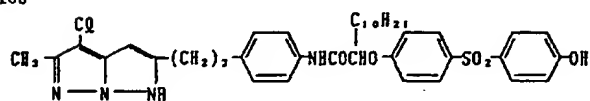
181



182



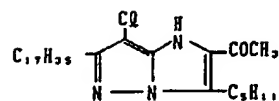
183



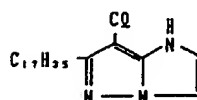
175



176



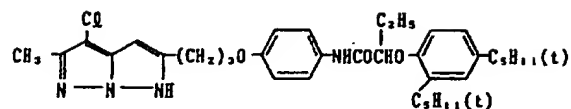
177



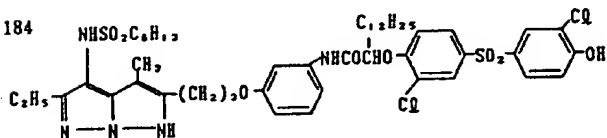
178



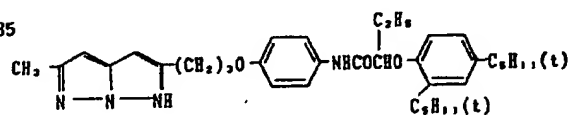
179



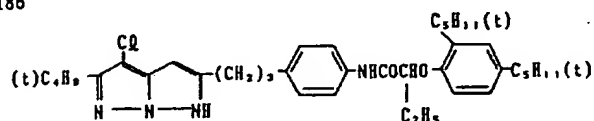
184



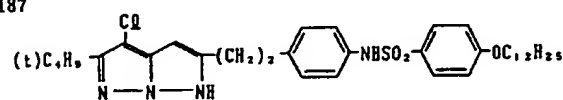
185



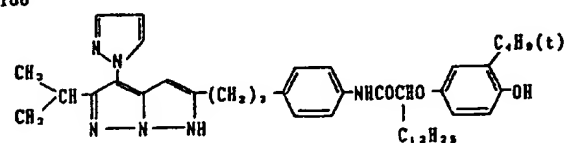
186

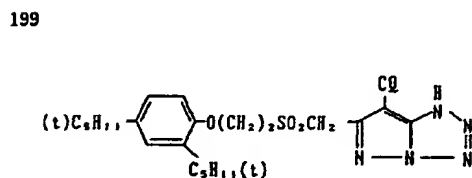
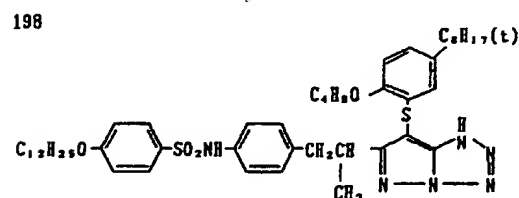
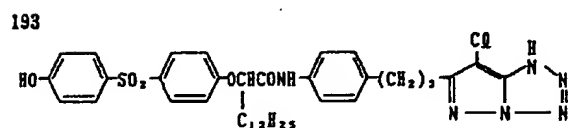
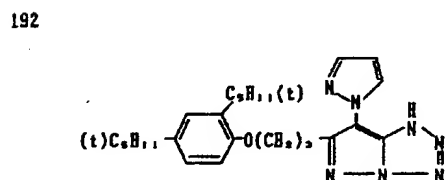
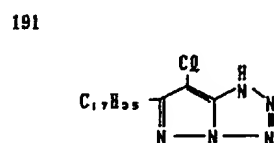
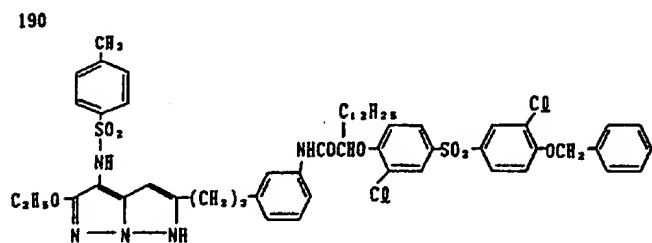
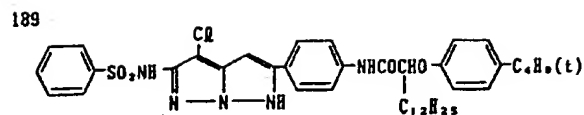


187

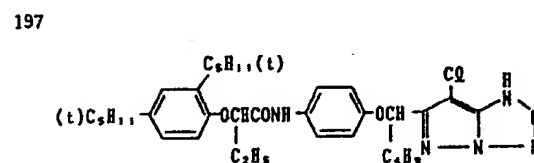
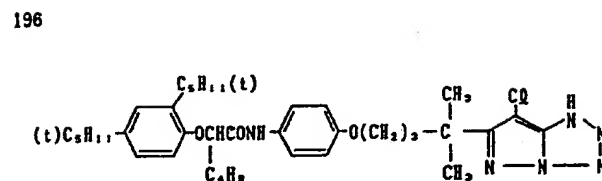
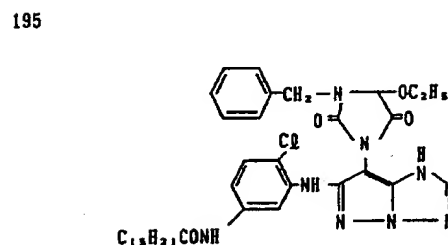
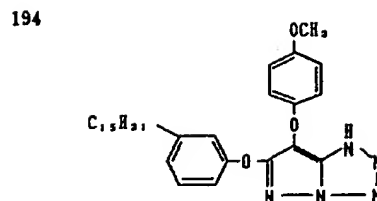


188





以下余白



また前記カブラーの合成はジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ (Journal of the Chemical Society), パーキン (Perkin) I (1977), 2047~2052、米国特許3,725,067号、特開昭59-99437号、特開昭58-42045号、特開昭59-162548号、特開昭59-171956、特開昭60-33552号及び特開昭60-43659号等を参考にして合成を行った。

本発明のカブラーは通常ハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-3} モル乃至1モル、好ましくは 1×10^{-2} モル乃至 8×10^{-1} モルの範囲で用いることができる。

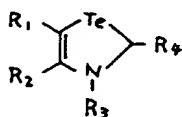
また本発明のカブラーは他の種類のマゼンタカブラーと併用することもできる。

以下余白

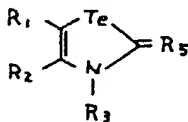
本発明に係る増感色素は、炭素原子を挟んで窒素原子及びテルル原子を環構成原子として有する5員複素環核を少なくとも1つの基本核として有する増感色素であり、環内の不飽和結合の有無、窒素原子との結合状態により、種々の構造をとりうるが、代表的なものとしてテルルアゾール環核、テルルアゾリウム環核、テルルアゾリウム環核、テルルアゾリニウム環核を有するものが挙げられる。

これらの中でも好ましいのは、下記一般式〔I〕～〔IV〕で示されるものである。

一般式〔I〕



一般式〔II〕



であり、好ましくは該テルル及び窒素を含む環に直接融合する芳香族環または該テルル及び窒素を含む環に融合した非芳香族環に融合する芳香族環を完成する原子群である。

R₃ 及び R₆ はそれぞれ水素原子または置換されてもよい炭化水素部を、R₄ は水素原子、置換されてもよい炭化水素部またはアミノ基を、R₅ は置換されてもよい炭化水素部を、R₇ は水素原子または四級化置換基を、Y⁻ は対イオンを、p は0またはイオン電荷を合わせるための正の整数を表す。

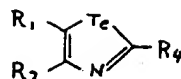
R₃ および R₇ は、R₂ と共同して5～6員の融合複素環を完成してもよい。

R₃ は R₄ または R₅ と共同して融合複素環（好ましくは5～6員）を完成してもよい。

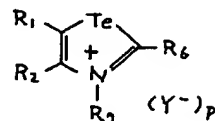
R₇ は R₆ と共同して融合複素環（好ましくは5～6員）を完成してもよい。

対イオンを表す Y⁻ としては、ハロゲン原子（クロル、ブロムおよびヨード等の各原子）およびスルホン酸（メタンスルホン酸、トリフルオロ

一般式〔III〕



一般式〔IV〕



式中、R₁ 及び R₂ は

(i) 各々、水素原子または置換されてもよい1面の基であり、少なくとも一方はそれぞれ置換されてもよいアルキル基またはアリール基であり、好ましくは各々、水素原子またはそれぞれ置換されてもよいアルキル基もしくはアリール基で、少なくとも一方はそれぞれ置換されてもよいアルキル基もしくはアリール基である。 または、

(ii) 共同して、テルル及び窒素を含む環に融合する環（好ましくは5～6員）を完成する原子群

メタンスルホン酸およびp-トルエンスルホン酸等）等の各陰イオンが代表的である。

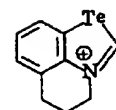
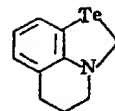
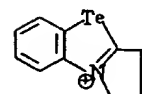
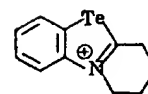
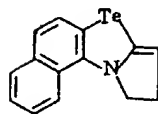
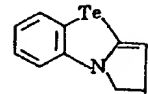
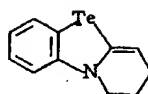
R₁ および R₂ によって完成される環は、例えばベンゼン、ナフタレン、チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフランおよびピリジン等の芳香族5～6員環が代表的である。

これらの環は置換されてもよい。置換基としてはヒドロキシ、ヒドロキシアルキル基（例えばヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル等の各基）、アルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル等の各基）、アルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、β-メトキシエトキシ、γ-カルボキシプロピルオキシ等の各基）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-クロルフェノキシ等の各基）、アリール基（例えばp-トリル、フェニル、m-ヒドロキシフェニル、p-ヒドロキシフェニル、2-ヒドロキシナフチル等の各基）、ハロゲン原子（例えばクロル、フッソ、ブロム等の各原子）、トリフルオロメチル基、アミノ基（例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミ

ノ基等の各基)、シクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基)、シアノ基、カルバモイル基(例えばカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル基、N、N-ジエチルカルバモイル等の各基)、アルコキシカルボニル基(例えばエトキシカルボニル基)およびアルキルチオ基(例えばメチルチオ基)等の各基が挙げられる。

又、R₂とR₃、R₂とR₇、R₃とR₄、R₃とR₅が結合して、テルルを含む複素環と融合した環としては、例えば次のものが挙げられる。

以下余白



R₃は好ましくはそれぞれ置換されてもよいアリール基又はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基であり、R₄は好ましくは置換されてもよい脂肪族炭化水素であり、R₅は好ましくは置換されてもよい脂肪族炭化水素であり、R₆は好ましくは置換されてもよい脂肪族炭化水素である。

以上述べた一般式【I】～【IV】についての説明は、後述の各一般式についても同じである。

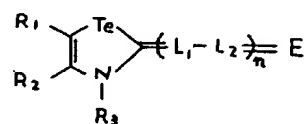
本発明に係る増感色素が有する基本核、例えばテルルアソリウム環は、好ましくは発色団の一部を形成するので、それは1つの共鳴極端においてテルルアソリウム環の形であり、そして第2共鳴極端においてテルルアソリリデン環に転位する。

特別に好ましい形において、本発明の増感色素の少なくとも1種は、テルルアソリウム環を含有するポリメチン染料である。このような染料はシアニンおよびメロシアニン染料を包含する。染料は、最もふつうに存在する、メチン結合を介して結合した2つの核を含有できる。これらの染料は時々単純(simple)シアニンまたはメロシアニン

と呼んで、複雑(complex)シアニンまたはメロシアニン染料と呼ばれる3または4以上の核を含有するものからそれらを区別する。上に加えて、本発明の写真要素に用いる、これらのポリメチン染料はヘミシアニン、スチリル、ネオマイシン、アザシアニン、およびアロポラルシアニン染料の形を取ることができる。このような染料はこれらのクラスにおける従来の染料はこれらのクラスにおける従来の染料の直接の類似体であり、差は他の二価のカルコゲンの代わりに少なくとも1つのカルコゲンアソリウム核中に二価のテルル原子が存在することである。

一般式【II】は、R₅によって下記一般式【V】で示されるメロシアニン染料を形成することができる。

一般式【V】

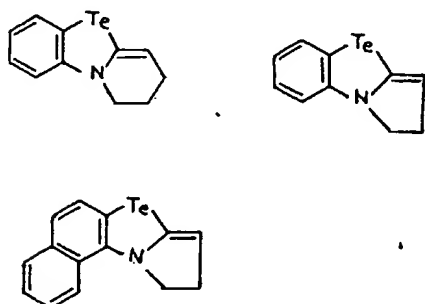


式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、一般式〔Ⅱ〕と同義であり、同じものが例示される。

更に R_3 は L_1 と共同して5～6員の融合複素環を完成させてもよい。

E は酸性の核を表わし、 L_1 および L_2 は各々独立に置換されてもよいメチン結合を表わし、 n は0、1または2を表わす。

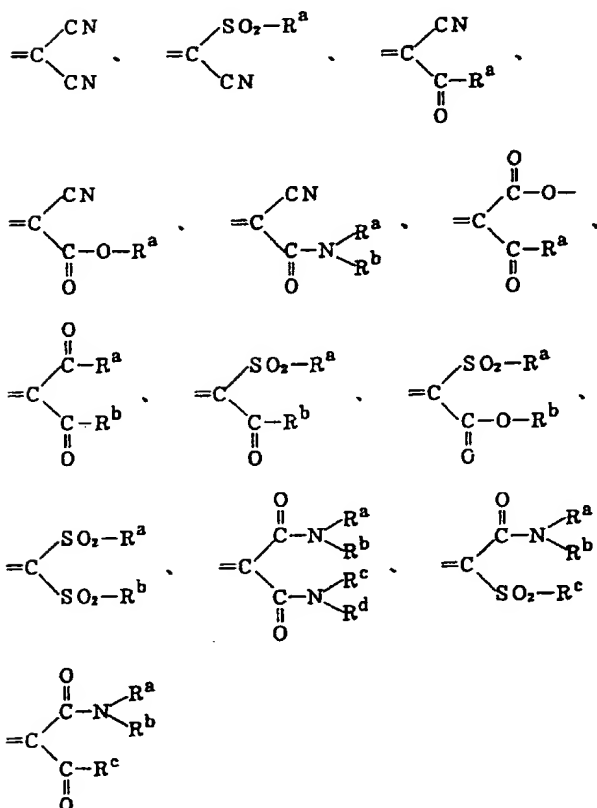
R_3 と L_1 が共同して形成する融合複素環としては、例えば以下のものが挙げられる。



一般式〔Ⅴ〕及び後述の式において E で示される酸性核 E は、いかなる普通のメロシアニン酸性核の形をとることもできる。

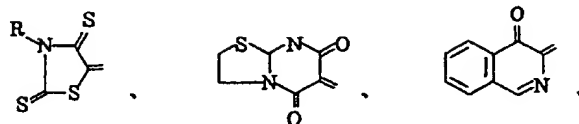
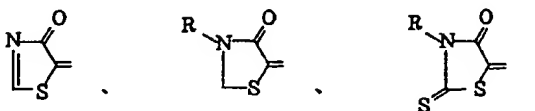
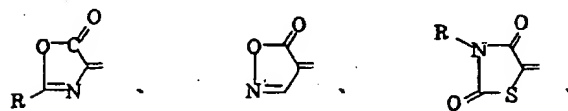
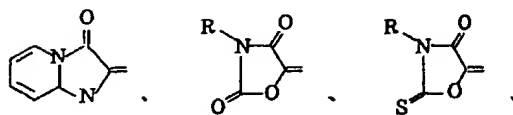
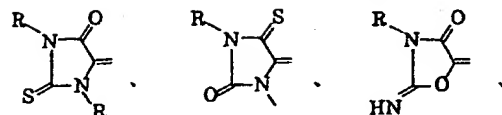
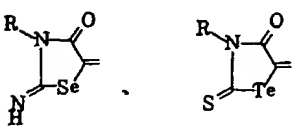
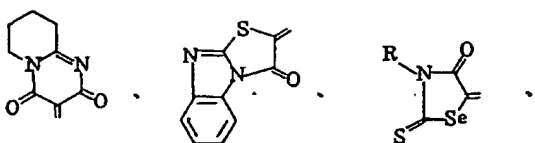
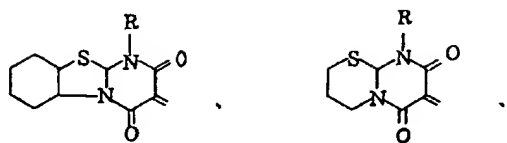
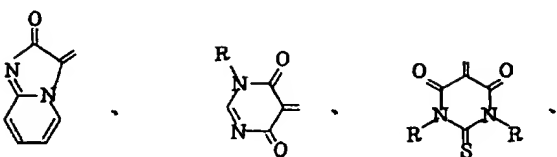
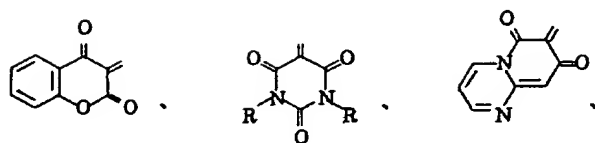
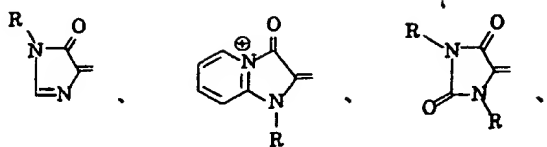
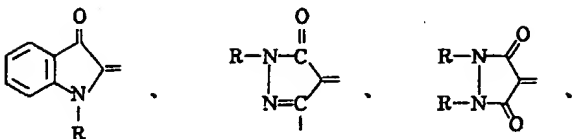
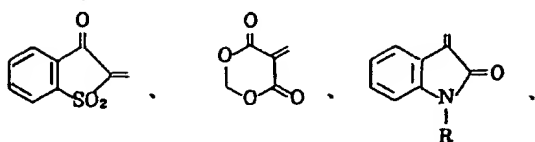
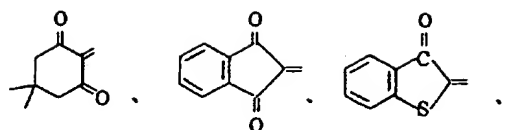
E は非環式基である場合

以下余白



式中 R^a 、 R^b 、 R^c および R^d は各々一価の置換基であり、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、オクチル基、ドデシル基、sec-オクチル基等）、アリール基（例えばp-トリル基、フェニル基等）あるいは複素環基（例えばベンゾフリル基等）を挙げることができる。

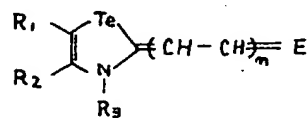
以下余白



【式中、Rは一価の置換基であり非置換アルキル基（例えばメチル基、エチル基等）、置換アルキル基（例えばメトキシエチル基、ヒドロキシエチル基、カルボキシエチル基、スルホエチル基、カルバモイルエチル基等）、アリール基（例えばフェニル基）、複素環基（例えばピリジル基、ベンゾチアゾリル基等）を挙げることができる。又環上にメチル基、フェニル基等の置換基を有することができる。】等から選択できる。

一般式【V】の好ましい化合物は一般式【VI】、【VI'】、【VI''】で示される。

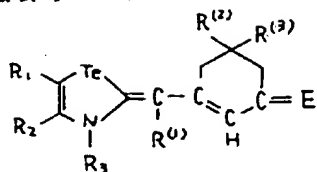
一般式【VI】



R₁、R₂、R₃、n および E は前記一般式【V】と同義を表わす。

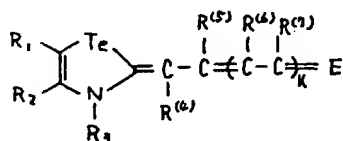
以下余白

一般式 [VI']



R_1 、 R_2 、 R_3 、 E は一般式 [V] と同様であり、 $R^{(1)}$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、アラルキル基及びシアノ基をあらわすか、 R_3 と共同して5～6員環を形成する原子群を表わす。又、 $R^{(2)}$ 、 $R^{(3)}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基を表わす。

一般式 [VI*]



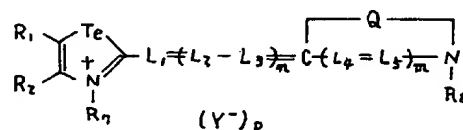
R_1 、 R_2 、 R_3 、 E は一般式 [V] と同様であり、 $R^{(4)}$ は水素原子、アルキル (例えばメチル、

エチル等の各基)、アルコキシ (例えばメトキシ、エトキシ等の各基)、アリールオキシ (例えばフェノキシ基)、アリール (例えばフェニル基)、アラルキル (例えばベンジル基) およびシアノ基を表わす。

$R^{(4)}$ と R_3 は共同して5～6員環を形成してもよい。

$R^{(5)}$ 、 $R^{(6)}$ および $R^{(7)}$ は水素原子、アルキル (例えばメチル、エチル、ピロピル等の各基)、アラルキル (例えばベンジル、フェネチル等の各基)、アリール (例えばフェニル基、ヘテロアール基)、アラルキル (例えばベンジル、フェネチル等の各基)、アルキルオキシ (例えばメトキシ、エトキシ等の各基)、アリールオキシ (例えばフェノキシ基)、シアノ基、アミノ (例えばジメチルアミノ、アニリノ等の各基)、アルキルオキシ、アルキルチオ (例えばメチルチオ基)、アリールチオ (例えばフェニルチオ基) の各基および酸性核を表わす。但し、 $R^{(4)}$ 、 $R^{(5)}$ 、 $R^{(6)}$ 、 $R^{(7)}$ の全てが水素原子であることはない。 k は0または1である。

一般式 [VII]



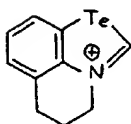
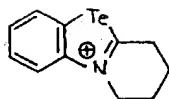
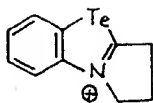
式中、 R_1 、 R_2 および R_7 は一般式 [IV] と同様である。 R_7 は好ましくは四級化置換基であり、 R_8 は四級化置換基を表わし、更に R_7 は L_1 と共同して5～6員の融合複素環を完成させてもよい。

L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 および L_5 は各々独立に置換されてもよいメチン基を、 n は0、1または2を、 m は0または1を、 Q は基本アゾリニリデンまたはアジニリデンの複素環の核を完成する原子群を、 Y^- 、 p は一般式 [IV] と同様である。又、 $L_1 \sim L_5$ の置換基が結合して環を形成してもよい。

R_7 が R_2 又は L_1 と結合して形成する融合複素環としては、例えば次のものが挙げられる。

特別に好ましい形において、本発明の化合物はシアニン染料である。これらの染料は対称であることができ、これにより少なくとも2つの同一のテルアソリウム核を含み、あるいは非対称であることができ、この場合において、核は各々異なるテルアソリウム核であることができ、あるいは少なくとも1つのテルアソリウム核と1または2以上の従来の基本複素環式シアニン染料の核との組み合わせであることができる。核はメチン結合を介して結合され、メチン結合は単一のメチン基またはメチン基の鎖から成ることができる。前述のように、テルアソリウム環は深色効果による吸収シフトを生成することができるので、より少ない数のメチン基を用いて、より長い波長の電磁放射を吸収することができる。しかしながら、13もしくはそれ以上まで連続するメチン基のメチン結合を必要に応じて、染料中に組み込むことができる。

一般式 [IV] は R_6 によって一般式 [VII] で示されるシアニン染料を形成することができる。



以下余白

一般式〔Ⅶ〕及び後述の各式において、ある最適な形において R_7 および R_8 は 1～6 個の炭素原子を含有する置換された炭化水素（例えばアルキルまたはアリール基）である。

置換基としては、スルホ、スルファト、カルボキシ、ヒドロキシカルバモイル、シアノ、コハク酸イミノ、トリメチルシリル、アルコキシおよびスルホ置換アルコキシ等の各基が代表的である。

具体的には、スルホメチル、スルホエチル、スルホプロピル、スルホブチル、スルホフェニル、スルファトメチル、スルファトエチル、スルファトプロピル、スルファトブチル、スルファトフェニル、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシプロピル、カルボキシブチル、カルボキシフェニル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、カルバモイルメチル、カルバモイルエチル、カルバモイルプロピル、カルバモイルブチル、カルバモイルフェニル、シアノエチル、シアノプロピル、コハク酸イミノエチル、コハク酸イミノプロピル、トリメチルシリルエチル、メトキシエチ

ル、メトキシプロピル、スルホエトキシエチル等の各基が代表的である。

上式から明らかなように、このシアニン染料は 2-位置の置換基 R_6 の構造は複雑ではあるが式〔Ⅳ〕の四級化テルルアゾリウム塩の一種である。テルルアゾリウム核はすでに上に述べたとおりである。この核はテルルアゾリウム核またはテルルアゾリニリデン核として特徴づけることができるであろうが、便宜上、前者の核の表示を用いるが、一貫性のため、残りの核をアゾリニリデン核またはアジニリデン核と呼ぶ。

一般に、式〔Ⅶ〕を満足するいかなるアゾリニリデン核またはアジニリデン核をテルルアゾリウム核と組み合わせて使用することもできる。Q は次のものから選択できることが、とくに考えられる：ベンゾテルルアゾリニリデン、ナフトテルルアゾリニリデン、2-または4-ピリジリデン、イミダゾピリジリデン、2-または4-キノリニリデン、1-または3-イソキノリニリデン、ベンゾキノリニリデン、チアゾロキノリニリデン、

イミダゾキノリニリデン、3H-インドリリデン、1Hまたは3H-ベンズインドリリデン、オキサゾリニリデン、オキサゾリジニリデン、ベンズオキサゾリニリデン、ナフトオキサゾリニリデン、オキサジアゾリニリデン、チアゾリジニリデン、フェナントロチアゾリニリデン、アセナフトチアゾリニリデン、チアゾリニリデン、ベンゾチアゾリニリデン、ナフトチアゾリニリデン、テトラヒドロベンゾチアゾリニリデン、ジヒドロナフトチアゾリニリデン、チアジオキサゾリニリデン、セレンアゾリジニリデン、セレンアゾリニリデン、ベンゾセレンアゾリニリデン、ナフトセレンアゾリニリデン、セレンアジアゾリニリデン、ピラゾリリデン、イミダゾリニリデン、イミダゾリジニリデン、ベンズイミダゾリニリデン、ナフトイミダゾリニリデン、ジアゾリニリデン、テトラゾリニリデン、およびイミダゾキノキサリニリデンの核。この核は式〔Ⅶ〕と一致するいかなるふつうの方法で置換されていることもできる。 R_8 は、たとえば、いかなるふつうの四級化基であること

リリデン、およびピロロビリジニリデンの核の中から選択される。

再び、式〔XⅢ〕と一致するふつうの置換基が考えられる。

R₇ および R₈ は、前述のように、最適にはそれぞれ置換されたアルキルおよびアリール置換基を表わす。

本発明の含テルル増感色素を表面および内部の両者の潜像形成性乳剤中の分光増感剤として使用することができる。後者の乳剤はより好都合な染料濃度減感関係、すなわち、減感レベルに到達するためにより多くの染料を必要とする、を可能とするという利点を提供する。本発明の含テルル増感色素を直接ポジ画像を形成するとき使用される表面カブリハロゲン化銀乳剤と組み合わせて使用するとき、それらの置換基は電子の捕獲を増大するように選択することができる。前述のように、本発明による紫外、青、緑、赤および赤外を吸収する色素が考えられる。しかしながら、500nm およびそれより長い波長において吸収最大を有する

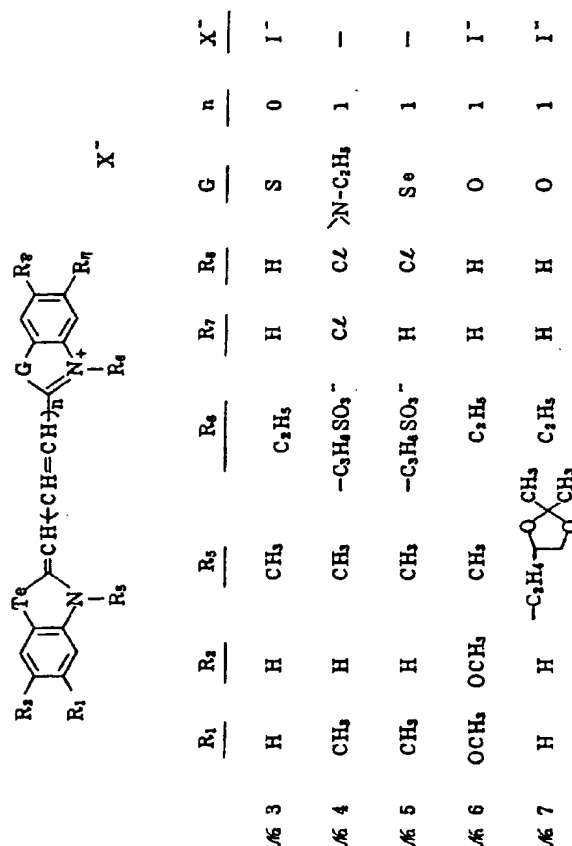
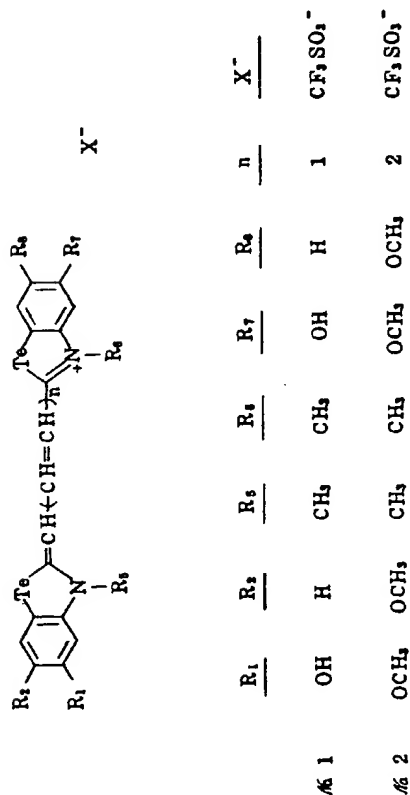
色素はとくに有利である。ハロゲン化銀乳剤に用いられ

本発明に係る増感色素はハロゲン化銀1モル当り、それぞれ 1×10^{-6} モル $\sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは 1×10^{-6} モル $\sim 2.5 \times 10^{-3}$ モル、特に好ましくは 4×10^{-6} モル $\sim 1 \times 10^{-3}$ モルの割合で使用される。

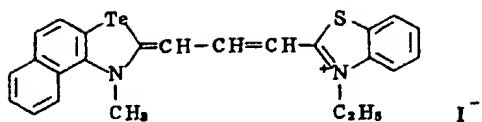
ハロゲン化銀乳剤に上記増感色素を添加するに際しては、上記乳剤に直接色素を分散させてもよく、また適切な溶媒、例えばメタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド等の単用または混合した溶媒に溶解してから乳剤中に添加してもよい。そして添加する時期としては感光材料製造工程中の任意の時期に添加し得るが、一般的にはハロゲン化銀乳剤の第2熟成中あるいは第2熟成終了直後に該乳剤に添加することが好ましい。

以下、本発明に係る含テルル化合物の具体例を示す。

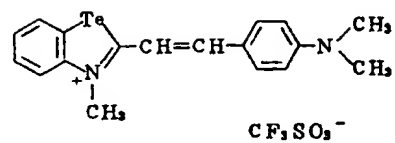
以下余白



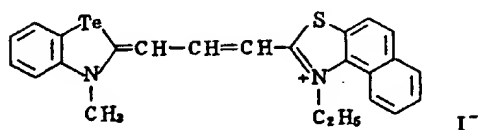
No 8



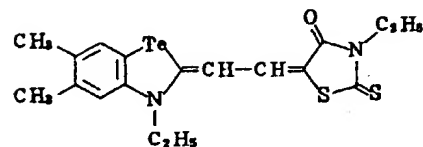
No 12



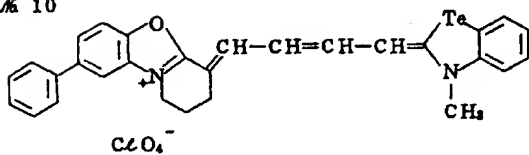
No 9



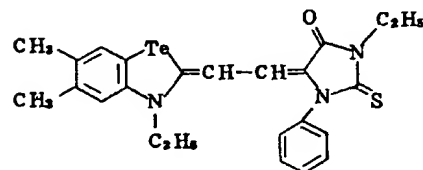
No 13



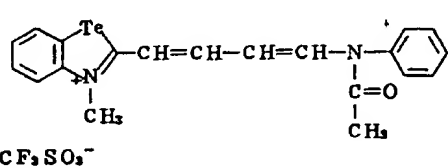
No 10



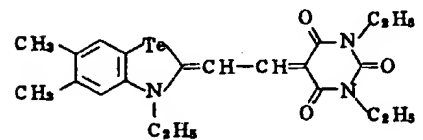
No 14



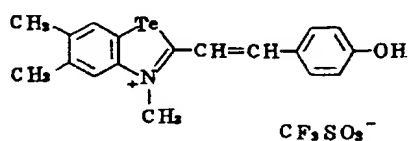
No 11



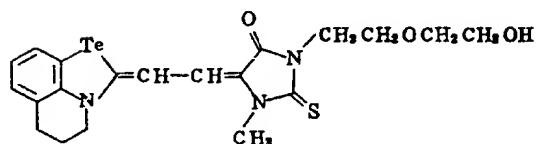
No 15



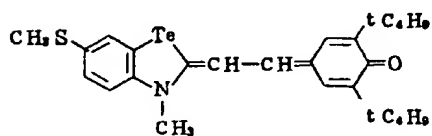
No 16



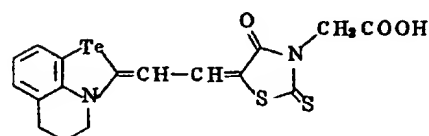
No 20



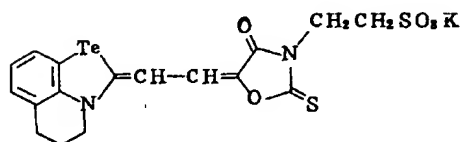
No 17



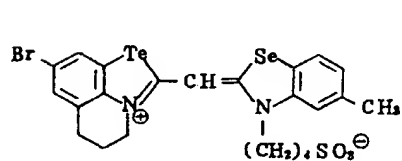
No 21



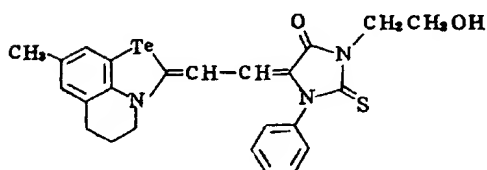
No 18



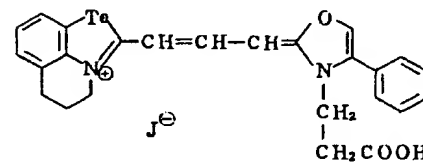
No 22



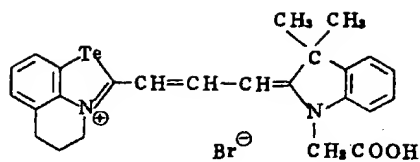
No 19



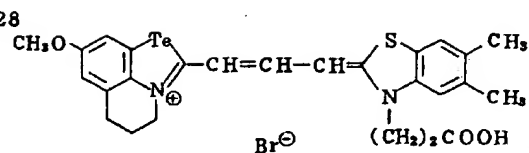
No 23



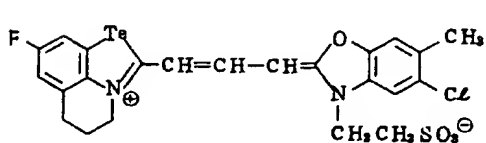
No. 24



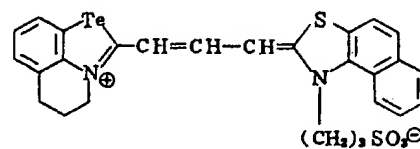
No. 28



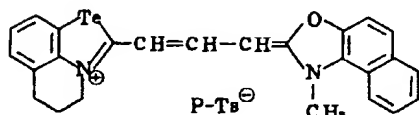
No. 25



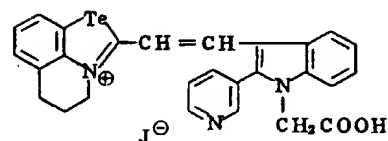
No. 29



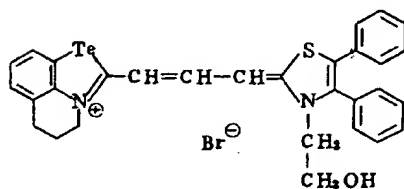
No. 26



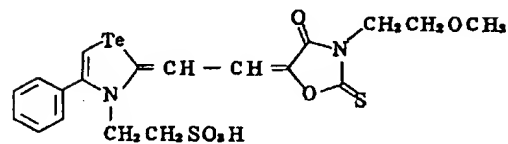
No. 30



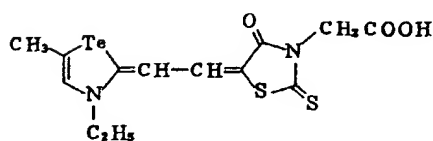
No. 27



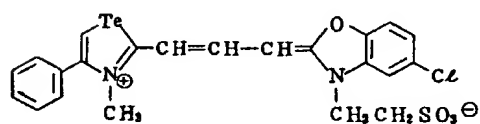
No. 31



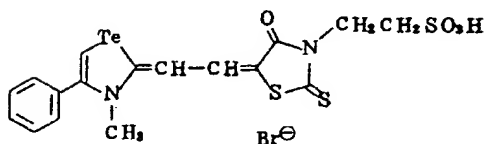
No. 32



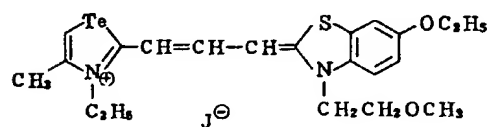
No. 36



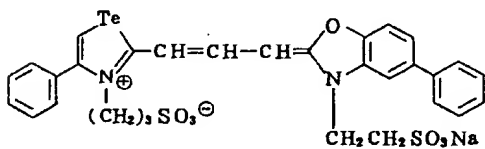
No. 33



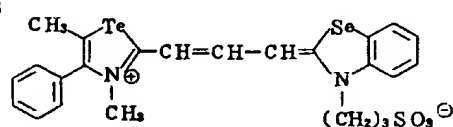
No. 37



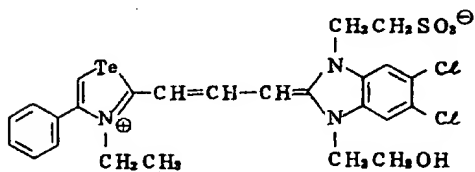
No. 34



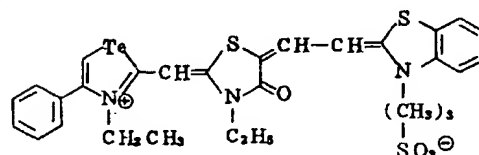
No. 38



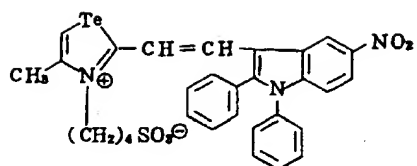
No. 35



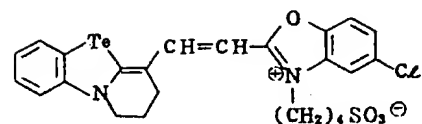
No. 39



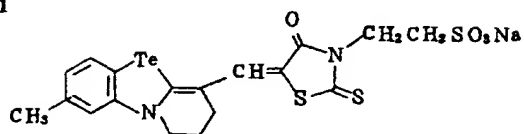
No. 40



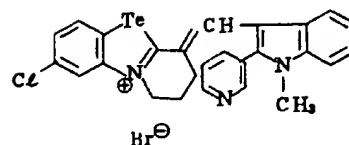
No. 44



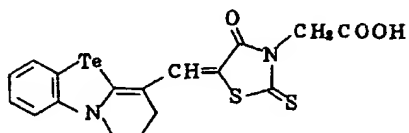
No. 41



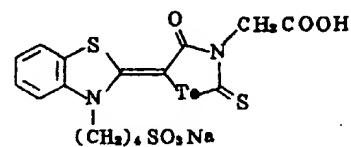
No. 45



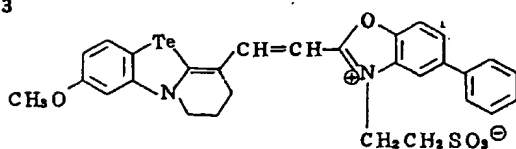
No. 42



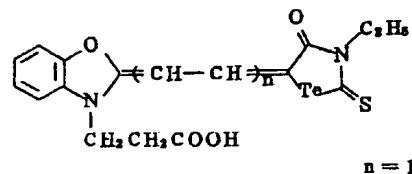
No. 46



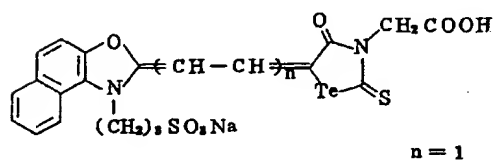
No. 43



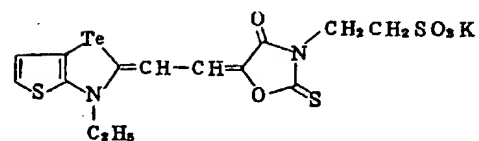
No. 47



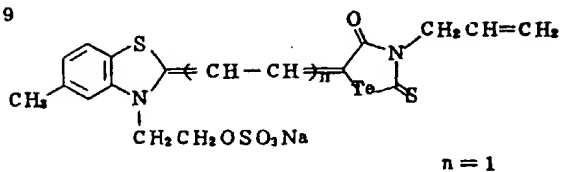
No. 48



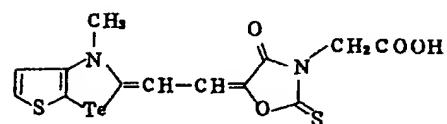
No. 52



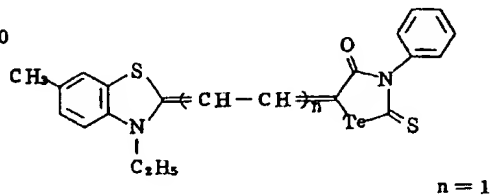
No. 49



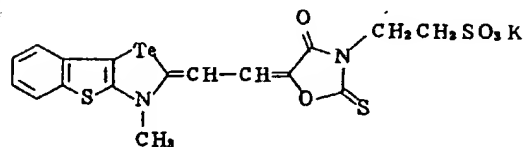
No. 53



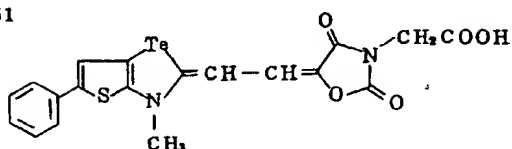
No. 50



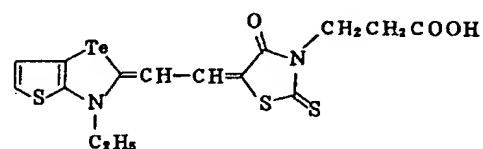
No. 54



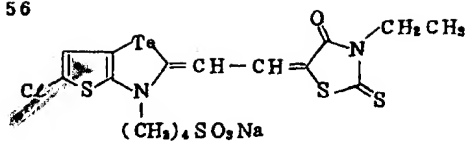
No. 51



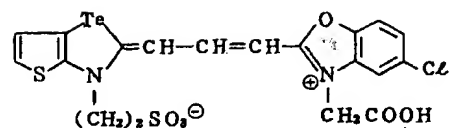
No. 55



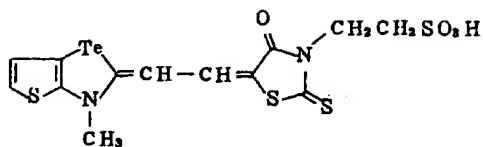
No 56



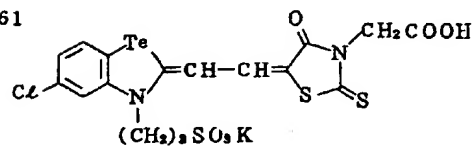
No 60



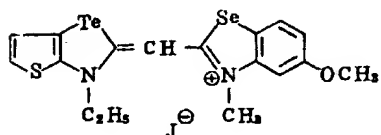
No 57



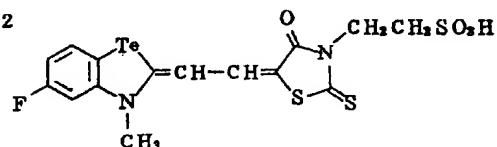
No 61



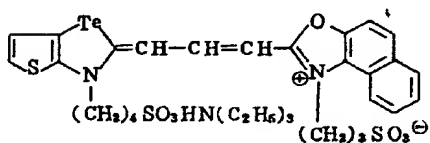
No 58



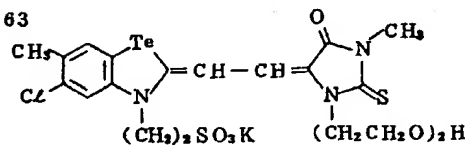
No 62



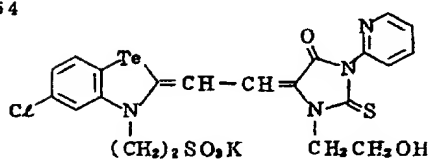
No 59



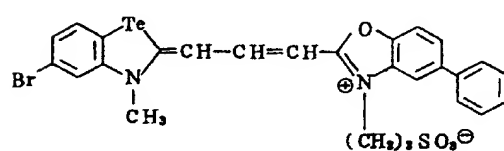
No 63



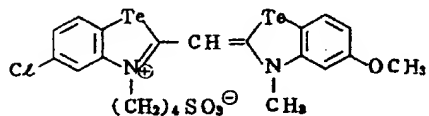
No 64



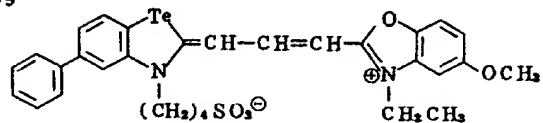
No 68



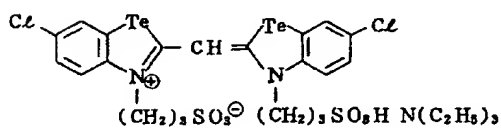
No 65



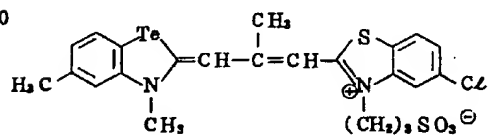
No 69



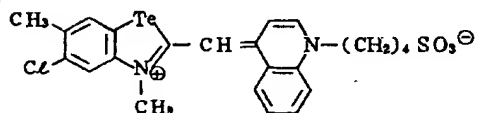
No 66



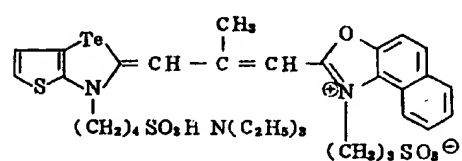
No 70



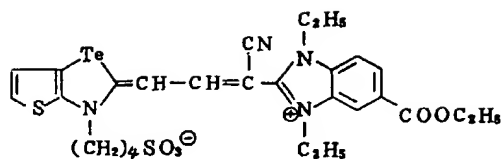
No 67



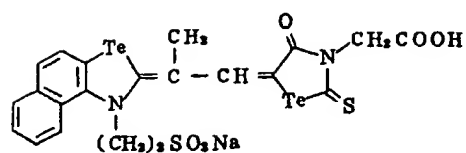
No 71



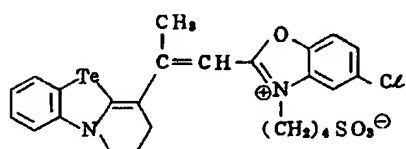
No. 72



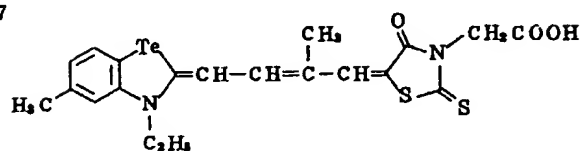
No. 76



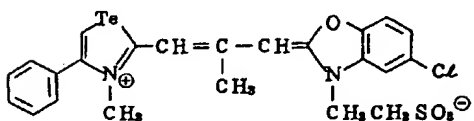
No. 73



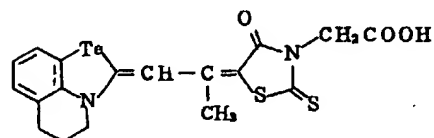
No. 77



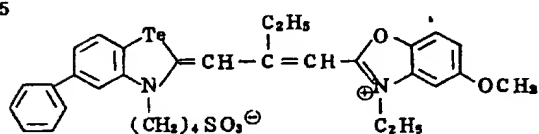
No. 74



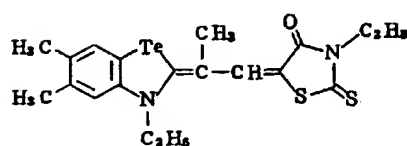
No. 78



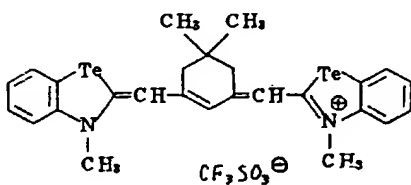
No. 75



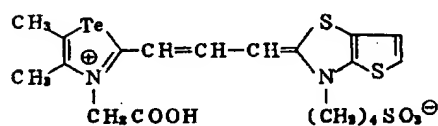
No. 79



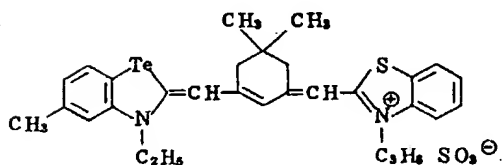
No. 80



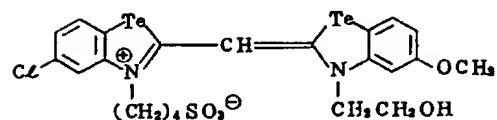
No. 84



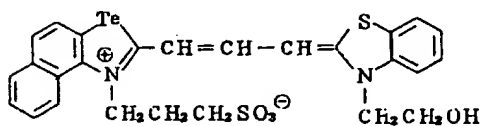
No. 81



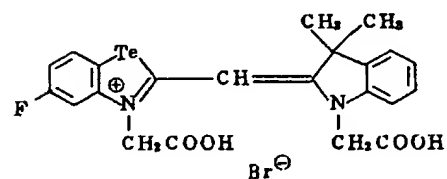
No. 85



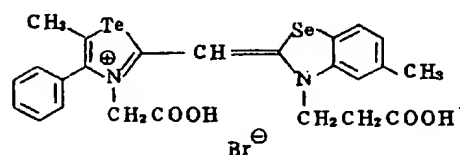
No. 82



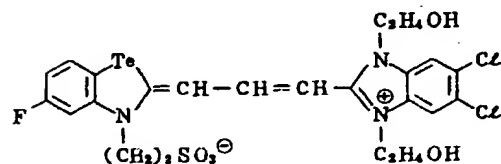
No. 86



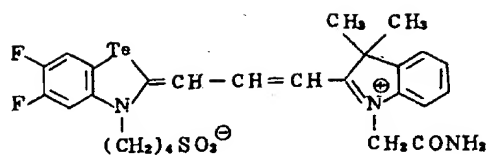
No. 83



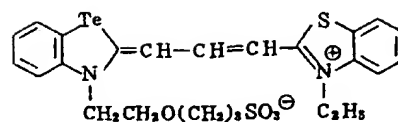
No. 87



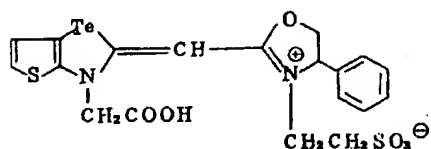
№ 88



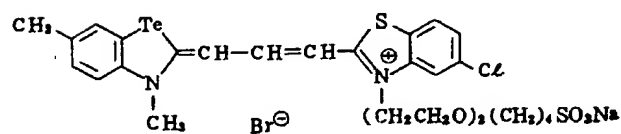
№ 92



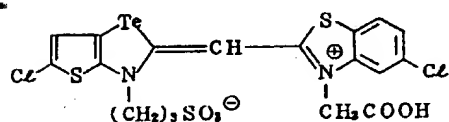
№ 89



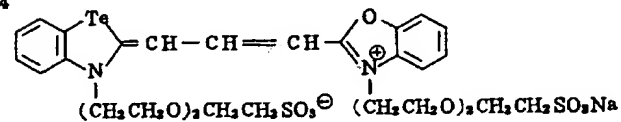
№ 93



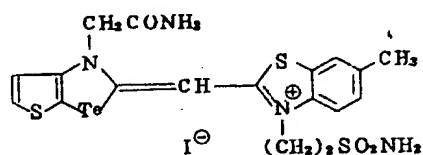
№ 90



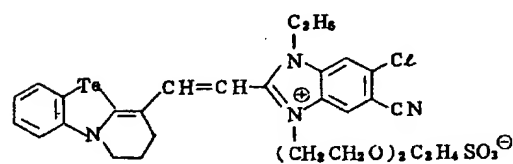
№ 94



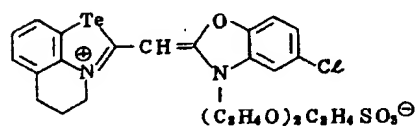
№ 91



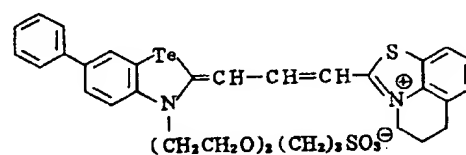
№ 95



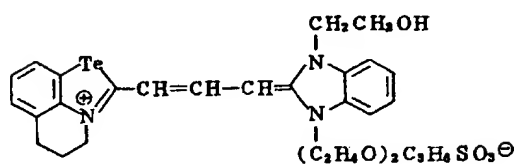
№ 96



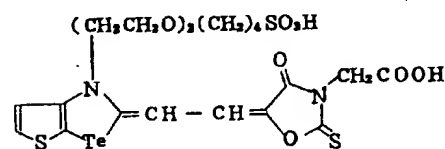
№ 100



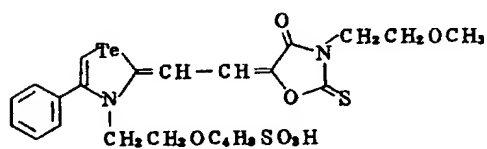
№ 97



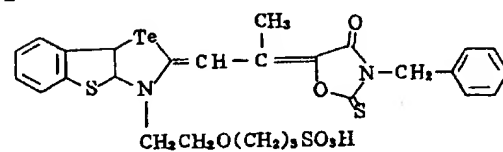
№ 101



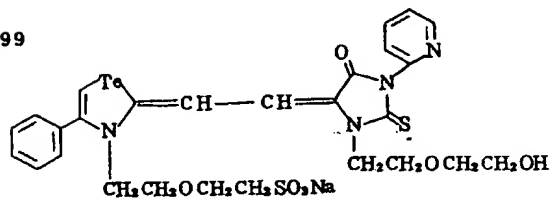
№ 98



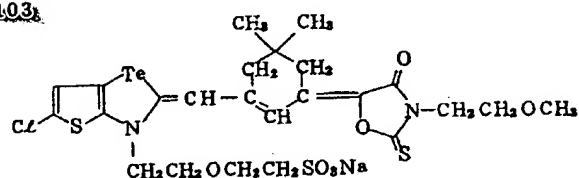
№ 102



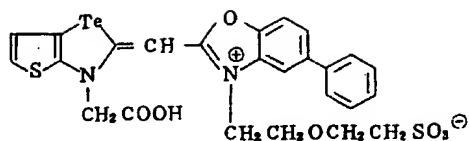
№ 99



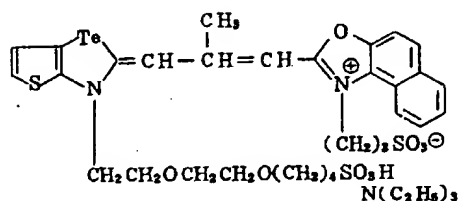
№ 103



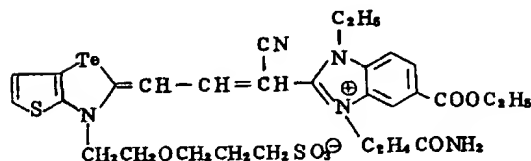
No 104



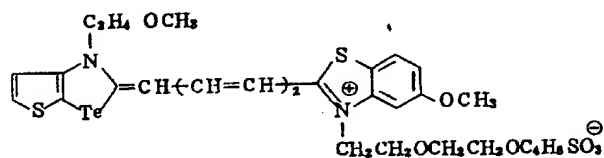
No 105



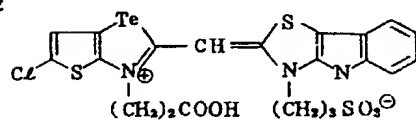
No 106



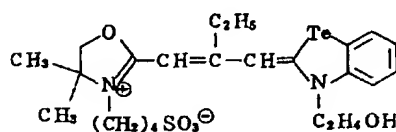
No 107



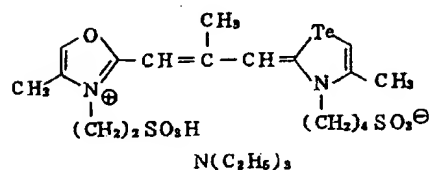
No 112



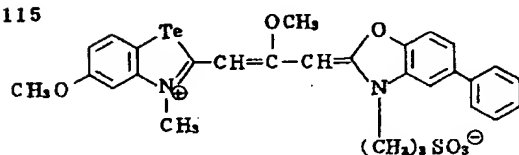
No 113



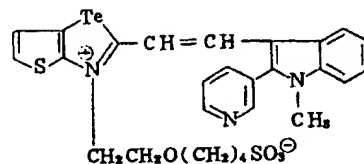
No 114



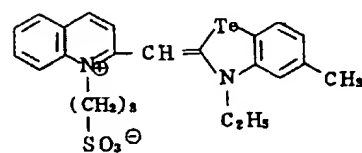
No 115



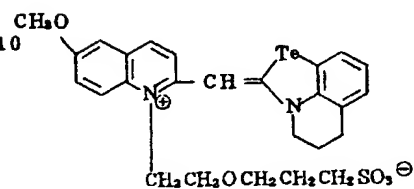
No 108



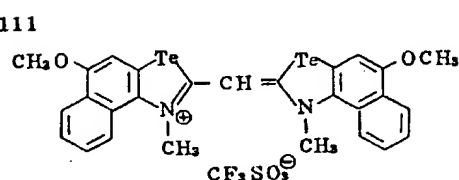
No 109



No 110



No 111



本発明の増感色系は下記の特許、文献を参照することによって行なえる。

英国特許第 625,245号、同 654,690号、同 841,119号、仏国特許第 757,767号、米国特許第 1,846,302号、同 2,345,094号、同 2,369,646号、同 2,378,783号、同 2,385,815号、同 2,478,366号、同 2,610,121号、同 2,238,231号、同 2,213,995号、同 2,503,776号、同 2,734,900号の各明細書、特開昭 47-9678号、同 60-78445号の各公報、ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサィエティー、67巻、1875-1889 (1945)、エフ・エム・ハーマ著・シアニン・ダイズ・アンド・リレーテッド・コンパウンズ (1964年インター・サイエンス・パブリシャーズ発行) 薬誌、68巻、191-194 (1948)。

次に具体的な合成例を示すが上記一般式で示される他の化合物も下記の合成法に準じて合成することができる。

以下余白

合成例 1

4 - { 2 - [5, 6 - ジヒドロ - 2 H, 4 H - テラゾロ (5, 4, 3 - i, j) キノリン - 2 - イリデン] エチリデン } - 5 - オキソ - 2 - チオキソ - 1, 3 - チアゾリジン - 1 - イル 酢酸 (例示化合物 No. 21)

2 - アセトアニリドビニル - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - テラゾロ (5, 4, 3 - i, j) キノリニウムクロル塩

4.6g 及び 3 - カルボキシメチルローダニン

1.9g を無水エタノール 50 ml に溶かし、トリエチルアミン 2g を加え、15 分間加熱還流する。

反応溶液を放冷、さらに氷浴中で充分冷却して晶析させ、析出物をろ取する。粗生成物はメタノールより再結晶をくり返して精製する。

収量 1.4g

メタノール溶液中の吸収極大波長 550nm

合成例 2

3 - [2 - { 3 - [5, 6 - ジヒドロ - 2 H, 4 H - テラゾロ (5, 4, 3 - i, j) キノリ

収量 0.56g 融点 300℃ 以上

メタノール溶液中の吸収極大波長 607nm

合成例 3

2 - { 5 - 2 - [3 - メチル - 4 - フェニル - 2 (3 H) テラゾリデンエチリデン] 4 - オキソ - 2 - チオキソ - 1, 3 - チアゾリジン - 3 - イル } エタンスルホン酸

(例示化合物 No. 33)

2 - アセトアミドビニル - 3 - メチル - 4 - フェニルテラゾリウム トリフルオロメタンスルホン酸塩 2.9g 及び 3 - β - スルホンエチルローダニン 1.2g を無水エタノール 30 ml に溶かし、トリエチルアミン 2g を加え 15 分間加熱還流する。

反応溶液を放冷し、さらに氷浴中で充分冷却して晶析させ、析出物をろ取する。粗生成物はメタノールより再結晶をくり返して精製する。

収量 0.81g

メタノール溶液中の吸収極大波長 546nm

ン - 2 - イリデン] - 1 - プロベニル) - 1 - ナフト (1, 2 - d) チアゾリオ } プロパンスルホン酸分子内塩 (例示化合物 No. 29)

5, 6 - ジヒドロ - 2 - メチル - 4 H - テラゾロ (5, 4, 3 - i, j) キノリニウムクロル塩 3.2g を無水酢酸 30 ml に懸濁させジフェニルホルムアミジン 3.8g を加えて 10 分間加熱還流する。冷却後イソプロピルエーテルを加えて稀釈し、析出物をろ取し酢酸エチルエステルで洗浄、乾燥する。

収量 3.3g

粗生成物 2.3g を m - クレゾール 20 ml に溶解し、3 - [2 - メチル - 1 - ナフト - (1, 2 - d) チアゾリオ } プロパンスルホン酸分子内塩 1.6g 及びトリエチルアミン 2.0g を加えて 20 分間 110℃ で加熱攪拌する。放冷後イソプロピルエーテルを加えて稀釈し上澄み液を棄てる。アセトンを加えて攪拌晶析させ、析出物をろ取しエタノールで洗う。粗生成物はクロロホルム - メタノール (1 : 1) より再結晶をくり返して精製する。

合成例 4

2 - [5 - クロロ - 2 - { 3 - [3 - メチル - 4 - フェニル - 2 (3 H) テラゾリデン] - 1 - プロベニリデン } - 3 - ベンゾオキサゾリオ } エタンスルホン酸分子内塩

(例示化合物 No. 36)

2 - メチル - 4 - フェニルテトラゾール 13.5g をジクロロメタン 80 ml に溶解しメチルトリフルオロメタンスルホネート 9.0g を加え密栓し室温で 1 週間放置する。析出結晶をろ取し続いて、無水酢酸 120ml に懸濁させる。ジフェニルホルムアミジン 19.6g を加えて 10 分間加熱還流する。冷却後イソプロピルエーテルを加えて稀釈し析出物をろ取し、酢酸エチルエステルで洗浄乾燥する。

収量 15.1g

粗生成物 2.9g を m - クレゾール 20 ml に溶解し 2 - (5 - クロロ - 2 - メチル - 3 - ベンゾオキサゾリオ) エタンスルホン酸分子内塩 1.4g 及びトリエチルアミン 1g を加えて 15 分間 110℃

で加熱攪拌する。

放冷後イソプロピルエーテルを加えて稀釈し上澄み液を棄てる。アセトンを加えて攪拌晶析させ析出物をろ取し、エタノールで洗う。

クロロホルム-メタノール(1:2)混合溶媒より再結晶して精製した。

収量 0.54g

メタノール溶液中の吸収極大波長601nm

合成例5

5-[4-(1H)-2,3-ジヒドロピリド(2,1-b)ベンゾテルラゾリル]メチレン-4-オキソ-2-チオキソ-1,3-チアゾリジン-3-イル酢酸

(例示化合物No.42)

4-アセトアニリドメチレン-1,2,3,4-テトラヒドロピリド(2,1-b)ベンゾテルラゾリウムヨード塩 5.6g 及び3-カルボキシメチルローダニン 1.9g を無水エタノール60mlに溶解し、トリエチルアミン2gを加えて15分間加熱還流した。

収量 1.2g

メタノール溶液中の吸収極大波長531nm

合成例7

2-【5-(2-[3-メチル-2(3H)チエノ(2,3-d)テルラゾリデン]エチリデン)-4-オキソ-2-チオキソ-1,3-チアゾリジン-3-イル]エタンスルホン酸

(例示化合物No.57)

2-アセトアニリドビニル-3-メチル-チエノ(2,3-d)テルラゾリウムトリフルオロメタンスルホン酸塩 2.6g 及び3-β-スルホエチルローダニン 1.2g を無水エタノール50mlに溶かし、トリエチルアミン2gを加え15分間加熱還流する。

反応溶液を放冷、さらに氷浴中で充分冷却して晶析させ、析出物をろ取する。粗生成物はメタノールより再結晶をくり返して精製する。

収量 0.85g

メタノール溶液中の吸収極大波長562nm

冷後、酢酸酸性として晶析させ析出物をろ取しエタノールで洗った。

トリエチルアミンを含むメタノールに溶かし酢酸酸性として晶析させる精製を行なった。

収量 1.4g 融点 300℃以上

メタノール溶液中の吸収極大波長556nm

合成例6

5-[2-(3-エチル-6-メチル-2(3H)ベンゾチアゾリデン)エチリデン]-3-フェニル-2-チオテルラゾリジン-2,4-ジオン

(例示化合物No.50)

2-(2-アセトアニリドビニル)-3-エチル-6-メチルベンゾチアゾリウムヨード塩 4.5g と3-フェニル-2-チオテルラゾリジン-2,4-ジオン2g とをエタノール30mlに溶解する。トリエチルアミン2gを加え10分間加熱還流後、冷却する。

析出する粗生成物をろ取エタノールで洗浄する。メタノールより再結晶し、橙赤色結晶を得る。

合成例8

2-{5-[2-(5-フルオロ-3-メチル-2(3H)-ベンゾテルラゾリデン)エチリデン]-4-オキソ-2-チオキソ-1,3-チアゾリジン-3-イル}エタンスルホン酸

(例示化合物No.62)

2-アセトアニリドビニル-5-フルオロ-3-メチルベンゾテルラゾリウムトリフルオロメタンスルホン酸塩 2.8g 及び3-カルボキシメチルローダニン 0.95g を無水エタノール30mlに溶かし、トリエチルアミン2gを加え20分間加熱還流する。反応溶液を放冷、さらに氷浴中で充分冷却して晶析させ析出物をろ取する。粗生成物はメタノールより再結晶をくり返して精製する。

収量 0.6g

メタノール溶液中の吸収極大波長547nm

合成例9

5'-クロロ-3,5,10-トリメチル-3'-スルホプロピルテルラチアルボシアン分子内塩

(例示化合物No.70)

2,3,5-トリメチルベンゾテルラゾリウム
-トリフルオロメタンスルホン酸塩 4.2g 及び3-
[5-クロロ-2-(2-メチルチオ-1-ブ
ロベニル)-3-ベンゾチアゾリオ]プロパンス
ルホン酸分子内塩 3.8g をピリジン30mlに加え、
トリメチルアミン2gを加えて40℃で攪拌する。
析出してくる染料をろ取し、メタノールで洗浄す
る。

2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール
及びメタノールの混合溶液より再結晶精製し、目
的物を0.74g得た。

メタノール溶液中の極大吸収波長595nm

合成例10

5-(4-[3-エチル-5-メチル-2(3
H)テルラゾリデン]-2-メチル-2-ブテニ
リデン)-4-オキソ-2-チオキシ-1,3-
チアゾリジン-3-イル酢酸

(例示化合物No.77)

2-(3-アセトアニリドメチレン-2-ブテ

相を倍量の酢酸エチルエステルを加えて稀釈攪拌
晶析させる。ろ取、酢酸エチルエステルで洗って
暗かっ色粉末を11.1g得た。

粗反応物を2.8g及び3-スルホプロピル-2-
-スルホプロピルチオベンゾチアゾリウム 1.9g
をアセトニトリル50mlに懸濁攪拌する。続いて
トリエチルアミン2gを加えて、室温で攪拌する。
溶解後、発色して析出してくる染料をろ取し、メ
タノールで洗う。

クロロホルム-メタノール混合溶液より再結晶
精製し、目的物を1.2g得た。

メタノール溶液中の吸収極大波長666nm

合成例12

アンヒドロ-3'-(2-ヒドロキシエチル)
-3-(3-スルホプロピル)-ナフト[1,2-
-d]テルラゾロチアカルボシアニンヒドロキシ
ド

(例示化合物No.82)

アンヒドロ-2-メチル-3-(3-スルホ
プロピル)ナフト[1,2-d]テルラゾリウムヒ

ニル)-3-エチル-5-メチルベンゾテルラソ
リウムヨード塩 5.9g 及び3-カルボキシメチル
ローダニン 1.9g をエタノール80mlに加える。
トリエチルアミン3gを加えて30分間加熱還流
後、水冷し酢酸酸性として析出させる。

粗生成物はトリエチルアミンを含むメタノール
に加熱溶解放冷して酢酸酸性として晶析させる。
ろ取し、エタノールで洗浄し目的物を1.2g得た。

メタノール溶液中の吸収極大波長608nm

合成例11

3-エチル-5-メチル-3'-スルホプロピ
ル-9,11-ネオベンチレンテルラチアジカル
ボシアニン分子内塩

(例示化合物No.81)

3-エチル-2-メチル-テルラゾリウムトリ
フルオロメタンスルホン酸塩43.7g およびイソホ
ロン16.6gを混合し、窒素雰囲気下で180℃外浴
中、4時間加熱攪拌、脱水する。冷後、水及びク
ロロホルム各々100mlを加えて攪拌して抽出する。

黒色クロロホルム溶液を水洗し、クロロホルム

ドロキシド 4.2g および2-(2-アセトアニリ
ドビニル)-3-(2-ヒドロキシエチル)-ベン
ゾチアゾリウムアイオダイド 4.7g をジメチル
ホルムアミド25ml中に加え、更にトリエチルア
ミン2gを加えこの混合物を約60℃で1時間攪
拌した。

室温まで冷却した後、エーテルを加えて生成物
を沈澱させ、ろ過により単独別離し、メタノール
から再び結晶化した。

メタノール
収量 1.2g、 λ_{\max} 607nm

合成例13

アンヒドロ-3'-エチル-3-[2-(3-
スルホプロピルオキシ)エチル]-テルラチアカ
ルボシアニンヒドロキシド

(例示化合物No.92)

2-ヒドロキシエチルトリフルオルメタンスル
ホナート 1.9g とプロパンスルホン 1.2g を混合
し油浴上120℃で1時間加熱した後、放冷した粘
稠物に2-メチルベンゾテルラアゾール 2.4g 及
びクロロホルム20mlを加え加熱攪拌還流2時間

後、放冷した反応液にエーテルを加えて沈澱させた。上澄みをデカンテーションで除いた残さに2-(2-アセトアニリドビニル)-3-エチルベンゾチアゾリウムアイオダイド 4.5g、ジメチルホルムアミド 20 ml 及びトリエチルアミン 1.5g を加え 60℃ で 2 時間反応させた。放冷後、反応混合物にエーテルを加えて生成物を沈澱させ、ろ過により単離しメタノールから再結晶化した。

収量 1.5g
メタノール
 λ_{\max} 581nm

合成例 14

5,9-ジメトキシ-3-メチル-5'-フェニル-3'-スルホプロピルテルラオキサカルボシアニン分子内塩

(例示化合物 No. 115)

5-メトキシ-2,3-ジメチルベンゾテルラゾールトリフルオロメタンスルホン酸塩 425g をピリジン 100 ml に加え容器を氷浴に浸して攪拌する。内塩を 5℃ 以下に保ってアセチルクロリド 9.5g を滴下し滴下終了後も同温で 4 時間攪拌する。統

いてピリジン溶媒を減圧で約 1/3 まで濃縮して水 100 ml に懸濁液を加えて攪拌晶析させる。析出物をろ取り水洗浄して最後にエーテルを流して乾燥させる。淡黄色粉末状粗生成物 15.2g を得る。

乾燥した粗生成物 6.6g と p-トルエンスルホン酸メチル 4.5g を混合し、空気雰囲気下で 100℃ に加熱攪拌溶解させる。

45 分後に放冷し DMF 50 ml を加え溶解させる。5-フェニル-3'-スルホプロピル-2'-スルホプロピルチオベンゾオキサゾリウム分子内塩

2.8g を加え続いてトリエチルアミン 5g を滴下し室温で 2 時間攪拌する。氷冷して晶析させ沈澱物をろ取りエタノールで洗浄する。

粗生成物を 2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール-メタノールの混合溶液より再結晶精製し目的物を 1.3g 得た。

メタノール溶液中の極大吸収波長 503nm

以下余白

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、および塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いる事ができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれで得られたものでよい。該粒子は一時に成長させてもよいし、種粒子をつくった後成長させてもよい。種粒子をつくる方法と成長させる方法は同じであっても、異なってもよい。

ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化物イオンと銀イオンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する液中に、他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結晶の臨界成長速度を考慮しつつ、ハロゲン化物イオンと銀イオンを混合釜内の pH、pAg をコントロールしつつ逐次同時に添加する事により生成させてもよい。成長後にコンバージョン法を用いて、粒子のハロゲン組成を変化させてもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤の製造時に、必要に応じてハロゲン化銀溶剤を用いて、ハロゲン化銀粒子の粒子サイズ、粒子の形状、粒子サイズ分布及び粒子の成長速度をコントロールすることができ

る。本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び／又は成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩（を含む錯塩）、ロジウム塩（を含む錯塩）及び鉄塩（を含む錯塩）から選ばれる少なくとも 1 種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部に及び／又は粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができ、また適当な還元剤の雰囲気におくことにより、粒子内部及び／又は粒子表面に還元増感核を付与できる。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、あるいは含有させたままでもよい。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 17643 号記載

の方法に基づいて行うことができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、内部と表面が均一な層から成っていても良いし、異なる層から成っても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成されるような粒子であってもよく、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を持つものでもよいし、球状や板状のような変則的な結晶形を持つものでもよい。これらの粒子において、 $\{100\}$ 面と $\{111\}$ 面の比率は任意のもので使用できる。又、これら結晶形の複合形を持つものでもよく、様々な結晶形の粒子が混合されてもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合してもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができる。即ち、硫黄増感法、セレ

有利であるが、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、脂誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の写真乳剤層、その他の親水性コロイド層は、バインダー（又は保護コロイド）分子を架橋させ、膜強度を高める硬膜剤を1種又は2種以上用いることにより硬膜することができる。硬膜剤は、処理液中に硬膜剤を加える必要がない程度に感光材料を硬膜出来る量添加することができるが、処理液中に硬膜剤を加えることも可能である。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又は他の親水性コロイド層には柔軟性を高める目的で可塑剤を添加できる。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の写真乳剤層、その他の親水性コロイド層には寸度安定性の改良などを目的として、水不溶性又は難

ン増感法、還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを単独で又は組み合わせて用いることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。増感色素は単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせ用いてもよい。増感色素とともにそれ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させてもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、又は写真性能を安定に保つ事を目的として化学熟成中、化学熟成の終了時、及び／又は化学熟成の終了後、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、写真業界においてカブリ防止剤又は安定剤として知られている化合物を加えることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤のバインダー（又は保護コロイド）としては、ゼラチンを用いるのが

溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含む事ができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の乳剤層には、発色現像処理において、芳香族第1級アミン現像剤（例えばp-フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）の酸化体とカップリング反応を行い色素を形成する色素形成カプラーが用いられる。

該色素形成カプラーは各々の乳剤層に対して乳剤層の感光スペクトル光を吸収する色素が形成されるように選択されるのが普通であり、青感性乳剤層にはイエロー色素形成カプラーが、緑感性乳剤層にはマゼンタ色素形成カプラーが、赤感性乳剤層にはシアン色素形成カプラーが用いられる。しかしながら目的に応じて上記組み合わせと異なった用い方でハロゲン化銀カラー写真感光材料をつくってもよい。

これら色素形成カプラーは分子中にバラスト基と呼ばれるカプラーを非拡散化する、炭素数8以上の基を有することが望ましい。又、これら色素

形成カプラーは1分子の色素が形成されるために4分子の銀イオンが還元される必要がある4当量性であっても、2分子の銀イオンが還元されるだけで良い2当量性のどちらでもよい。

ハロゲン化銀結晶表面に吸着させる必要のない色素形成性カプラー等の疎水性化合物は固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等、種々の方法を用いることができ、これはカプラー等の疎水性化合物の化学構造等に応じて適宜選択することができる。水中油滴型乳化分散法は、カプラー等の疎水性添加物を分散させる従来公知の方法が適用でき、通常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に必要に応じて低沸点、及び又は水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて攪拌器、ホモジナイザー、コロイドミル、フロージェットミキサー、超音波装置等の分散手段を用いて、乳化分散した後、目的とする親水性コロイド層中に添加すればよい。分散液又は分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れてもよい。

る劣化を防止するために紫外線吸収剤を含んでいてもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、及び／又はイラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしくは漂白される染料が含有させられてもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いたハロゲン化銀感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層に感光材料の光沢の低減加算性の改良、感光材料相互のくっつき防止等を目標としてマット剤を添加できる。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の滑り摩擦を低減させるために滑剤を添加できる。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料に、帯電防止を目的とした帯電防止剤を添加できる。帯電防止剤は支持体の乳剤を積層してない側の帯電防止層に用いてもよく、乳剤層及び／又は支持体に対して乳剤層が積層されている側の乳剤層以

疎水性化合物を低沸点溶媒単独又は高沸点溶媒と併用した溶媒に溶かし、機械的又は超音波を用いて水中に分散するときの分散助剤として、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤を用いることができる。

本発明のカラー写真感光材料の乳剤層間で（同一感色性層間及び／又は異なった感色性層間）、現像主薬の酸化物又は電子移動剤が移動して色濁りが生じたり、鮮鋭性が劣化したり、粒状性が目立つのを防止するために色カブリ防止剤が用いられる。

該色カブリ防止剤は乳剤層自身に含有させてもよいし、中間層を隣接乳剤層間に設けて、該中間層に含有させてもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いたカラー感光材料には、色素画像の劣化を防止する画像安定剤を用いる事ができる。

本発明の感光材料の保護層、中間層等の親水性コロイド層は感光材料が摩擦等で帯電する事に起因する放電によるカブリ防止、画像のUV光によ

外の保護コロイド層に用いられてもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の写真乳剤層及び／又は他の親水性コロイド層には、塗布性改良、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止、写真特性（現像促進、硬膜化、増感等）改良等を目的として、種々の界面活性剤を用いることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料は写真乳剤層、その他の層は酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド等の半合成又は合成高分子からなるフィルムや、ガラス、金属、陶器などの剛体等に塗布できる。

本発明のハロゲン化銀材料は必要に応じて支持体表面にコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等を施した後、直接に又は支持体表面の接着性、帯電防止性、寸法安定性、耐摩耗性、硬さ、ハレーション防止性、摩擦特性、及び／又はその他の特性を向上するための1層以上の下塗層を介して塗布

されてもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた写真感光材料の塗布に際して、塗布性を向上させる為に増粘剤を用いてもよい。

本発明の感光材料は、本発明の感光材料を構成する乳剤層が感度を有しているスペクトル領域の電磁波を用いて露光できる。光源としては、自然光(日光)、タングステン電灯、蛍光灯、水銀灯、キセノンアーク灯、炭素アーク灯、キセノンフラッシュ灯、陰極線管フライングスポット、各種レーザー光、発光ダイオード光、電子線、X線、γ線、α線などによって励起された蛍光体から放出する光等、公知の光源のいずれをも用いることができる。

露光時間は通常カメラで用いられる1ミリ秒から1秒の露光時間は勿論、1マイクロ秒より短い露光、例えば陰極線管やキセノン閃光灯を用いて100ナノ秒～1マイクロ秒の露光を用いることもできるし、1秒より長い露光も可能である。該露光は連続的に行なわれても、間欠的に行なわれて

もよい。

本発明の写真要素の現像処理には、公知のいずれをも用いる事が出来る。この現像処理は、目的に応じて銀面像を形成する処理(黑白現像処理)、あるいは色画像を形成する現像処理のいずれであっても良い。もし反転法で作画する場合にはまず黑白ネガ現像工程を行ない、次いで白色露光を与えるか、あるいはカブリ剤を含有する浴で処理しカラー現像処理を行なう。又感光材料中に色素を含有させておき、露光後黑白現像処理工程を施し銀面像を作り、これを漂白剤として色素を漂白する銀色素漂白を用いても良い。

各処理工程は、通常感光材料を処理液中に浸漬する事により行なうが、その他の方法、例えば処理液を噴霧状に供給するスプレー方式、処理液を含ませた担体と接触させ処理を行なうウェット方式、粘稠現像処理を行なう方法等を用いても良い。

黑白現像処理としては例えば、現像処理工程、定着処理工程、水洗処理工程がなされる。また現

像主薬またはそのプレカーサーを感材中に内蔵し、現像処理工程をアルカリ液のみで行なってもよい。現像液としてリス現像液を用いた現像処理工程を行なってもよい。

カラー現像処理として、発色現像処理工程、漂白処理工程、定着処理工程、必要に応じて水洗処理工程、または水洗処理を伴った安定化処理工程を行うが、漂白液を用いた処理工程と定着液を用いた処理工程の代わりに、1浴漂白定着液を用いて、漂白定着処理工程を行なうことも出来るし、発色現像、漂白、定着を1浴中に行なうことが出来る1浴現像漂白定着処理液を用いたモノバス処理工程を行なうことも出来る。

これらの処理工程に組み合わせて前硬膜処理工程、その中和工程、停止定着処理工程、後硬膜処理工程等を行なってもよい。

これらの処理以外に発色現像によって生じた現像銀をハロゲネーションブリーチした後、再度発色現像を施す方法や、特開昭58-154839号明細書に記載の各種の捕力処理(アンブ処理)等、生成

色素量を増加させる現像方法を用いて処理しても良い。

以下余白

〔実施例〕

以下実施例によって本発明を更に詳細に説明するがこれらによって限定されるものではない。

実施例-1

沃化銀7モル%を含有する沃臭化銀乳剤を、常法により化学熟成を行ない、平均粒子サイズ $1.0\mu\text{m}$ 、銀量 0.60 モル/kg乳剤、ゼラチン 70g/kg乳剤の乳剤を得た。この乳剤1kgを40℃に加温し前記のマゼンタカプラー1の乳化物500gを加えた。カプラー1の乳化物は、該カプラー1、100gに酢酸エチル 300ml、及びジブチルフタレート 100mlを加えて溶解し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加え、ホモジナイザーで10%のゼラチン水溶液1kg中に乳化分散して得られたものを用いた。この乳剤に本発明による増感色素と比較用増感色素のそれぞれメタノール溶液を所定量添加し、混合攪拌した。

更に4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-тетразинденの1.0重量%水溶液の20mlを加え、安定化し、さらに塗布助剤、お

よび硬膜剤を加えて完成した乳剤をセルローズトリアセートフィルムベース上に塗布銀量が50ng/cm²になるように塗布し、乾燥して試料を得た。このフィルム試料を、色温度5400℃Kの光源をもつ感光計を用いて光源緑色フィルターをつけて光楔露光した。露光後、下記処方の現像を行ない漂白、定着後、乾燥して発色したマゼンタ色素像の濃度の測定を行ない、感度とカブリを測定した。感度を決定した光学濃度の基準点はカブリ+0.20の点とした。

塗布後、40℃、相対湿度65%に調整された室に3週間放置された試料についても、上記と同じ露光現像処理を行ない、得られた試料についてマゼンタ色素像の濃度測定を行ない感度とカブリを測定した。

得られた結果を第1表に示す。なお、感度はテストNo.7(比較用色素…1)の塗布直後の試料の感度(S₀)を100とした相対値で示した。

以下余白

現像処理処方

- | | |
|----------|------------|
| 1. カラー現像 | 3分15秒(38℃) |
| 2. 漂 白 | 6分30秒 |
| 3. 水 洗 | 3分15秒 |
| 4. 定 着 | 6分30秒 |
| 5. 水 洗 | 3分15秒 |
| 6. 安 定 化 | 3分15秒 |

各工程に用いた処理液組成は下記のものである。

カラー現像液

- | | |
|--|--------|
| ニトリロ三酢酸ナトリウム | 1.0 g |
| 亜硫酸ナトリウム | 4.0 g |
| 炭酸ナトリウム | 30.0 g |
| 臭化カリウム | 1.4 g |
| ヒドロキシルアミン硫酸塩 | 2.4 g |
| 4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルアニリン硫酸塩 | 4.5 g |
| 水を加えて1ℓとする。 | |

漂白液

- | | |
|----------|---------|
| 臭化アンモニウム | 160.0 g |
|----------|---------|

- | | |
|--------------|---------|
| アンモニア水(28%) | 25.0 ml |
| エチレンジアミン-四酢酸 | |
| ナトリウム鉄塩 | 130.0 g |
| 水酢酸 | 14.0 ml |
| 水を加えて1ℓとする。 | |

定着液

- | | |
|-----------------|----------|
| テトラボリリン酸ナトリウム | 2.0 g |
| 亜硫酸ナトリウム | 4.0 g |
| チオ硫酸アンモニウム(70%) | 175.0 ml |
| 重亜硫酸ナトリウム | 4.6 g |
| 水を加えて1ℓとする。 | |

安定液

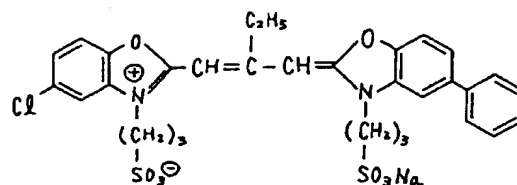
- | | |
|-------------|------|
| ホルマリン | 8 ml |
| 水を加えて1ℓとする。 | |

以下余白

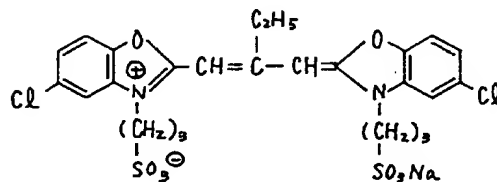
第 1 表

テスト No.	増感色素と添加量	塗布直後の試料	40℃相対湿度65%にて 3週間放置した試料
		$S/S_0 \times 100$	$S/S_0 \times 100$
1	No.25 5×10^{-5} モル/モル ハロゲン化銀	130	125
2	No.34 5×10^{-5} モル/モル ハロゲン化銀	132	127
3	No.36 5×10^{-5} モル/モル ハロゲン化銀	132	126
4	No.43 5×10^{-5} モル/モル ハロゲン化銀	133	128
5	No.110 5×10^{-5} モル/モル ハロゲン化銀	135	129
6	No.115 5×10^{-5} モル/モル ハロゲン化銀	139	130
7	比較色素(1) 5×10^{-5} モル /モルハロゲン化銀	100	82
8	比較色素(2) 5×10^{-5} モル /モルハロゲン化銀	97	80

比較用色素 (1)



比較用色素 (2)



以下余白

第1表から明らかなように、比較例に比較して本発明のカプラーと色素の組合せでは感度の点において優れており、また高温、高温下の保存条件下においても感度の低下が少ないことがわかる。またカブリも比較例に比較して少なかった。

また本実施例中のマゼンタカプラー1に変えて4, 5, 7, 12, 18, 33, 41, 56, 99, 117, を使用して本発明の色素と組合わせて試料を作成した時も前記と同様の効果が認められた。

実施例-2

ポリエチレンコート紙上に下記の各構成層を支持体側から順に塗布し、多層カラー感光材料の試料を作成した。

第1層…青感性乳剤層

青感性塩臭化銀乳剤層（臭化銀90モル%含有）は、ハロゲン化銀1モル当りゼラチン400gとジブチルフタレートに溶解して分散させた下記のイエローカプラーをハロゲン化銀1モル当り0.2モル含有し、銀量が400mg/㎡になるように塗布され

た層である。

第2層…中間層

2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノンを含むゼラチン層で塗布ゼラチン1.5g/㎡になるように塗布された層である。

第3層…緑感性乳剤層

本発明による増感色素No. 109をメタノール溶液としハロゲン化銀1モル当り 5×10^{-5} モル添加された緑感性塩臭化銀乳剤層（臭化銀80モル%含有）に、ハロゲン化銀1モル当りゼラチン500gと、ジブチルフタレートに溶解して分散させた第2表のマゼンタカプラーをハロゲン化銀1モル当り0.2モル含有させ、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノンをマゼンタカプラー1モル当り0.05モル、1, 4-ジ-tert-ブチルオキシ-2, 5-ジ-tert-ブチルアミルベンゼンをマゼンタカプラー1モル当り0.3モルとをそれぞれ含有し、銀量が500mg/㎡になるように塗布した層である。

第4層…中間層

ジブチルフタレートに溶解し分散させた2, 5

ージ-1-オクチルヒドロキノン $30\text{mg}/\text{g}$ および紫外線吸収剤として2-(ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-1-ブチルフェノールを $0.7\text{mg}/\text{g}$ 含有するゼラチン膜であって、塩布ゼラチンが $1.5\text{g}/\text{g}$ になるように塗布された膜である。

第5層…赤感性乳剤層

赤感性塩臭化銀乳剤層(臭化銀80モル%含有)は、ハロゲン化銀1モル当りゼラチン500gと、ジブチルフタレートに溶解して分散させた下記のシアンカブラーをハロゲン化銀1モル当り0.2モル含有し、銀量が $500\text{mg}/\text{g}$ になるように塗布された層である。

第6層…中間層

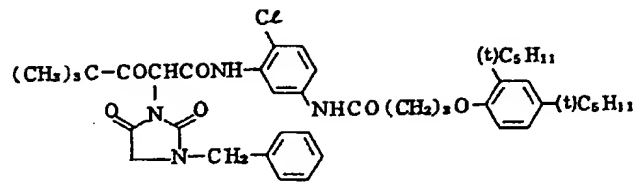
ジブチルフタレートに溶解し分散させた前記の紫外線吸収剤を $0.4\text{g}/\text{g}$ 含有するゼラチン膜で塩布ゼラチンが $1.5\text{g}/\text{g}$ になるように塗布された層である。

第7層…保護層

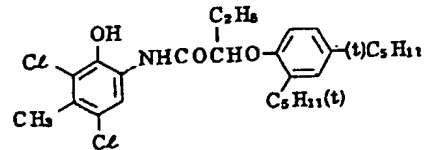
ゼラチン膜が $1.5\text{g}/\text{g}$ になるように塗布され

たゼラチン膜である。

イエローカブラー



シアンカブラー



以下余白

尚、上記の各感光層のハロゲン化銀乳剤は、特公昭46-7772号公報に記載されている方法で調製し、それぞれチオ硫酸ナトリウム・5水和物を用いて化学増感し、安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、さらに硬膜剤と塗布助剤を添加した。

塗布後、40℃、相対湿度65%に調整された室に3週間放置された試料を作成した。

これら試料を、色温度5400 Kの光源をもつ感光計を用いて光源に緑色フィルターをつけて光楔露光した。

露光後、下記の処方の現像、漂白定着、水洗処理を行なった後、乾燥処理を行ない発色色素画像の濃度を測定し、感度とカブリを測定した。感度を決定した光学濃度の基準は、カブリ+0.20の点とした。

得られた結果を第2表に示す。なお感度はテストNo.17(比較カブラー(1))の塗布直後の試料の感度(S0)を100とした相対値で示した。

基準処理工程(処理温度と処理時間)

[1] 発色現像	38℃	3分30秒
[2] 漂白定着	33℃	1分30秒
[3] 水洗処理	25~30℃	3分
[4] 乾燥	75~80℃	約2分

処理液組成

(発色現像タンク液)

ベンジルアルコール	15ml
エチレングリコール	15ml
亜硫酸カリウム	2.0g
臭化カリウム	0.7g
塩化ナトリウム	0.2g
炭酸カリウム	30.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.0g
ポリリン酸(TPPS)	2.5g
3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-アニリン硫酸塩	5.5g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンズスルホン酸誘導体)	1.0g

第 2 表

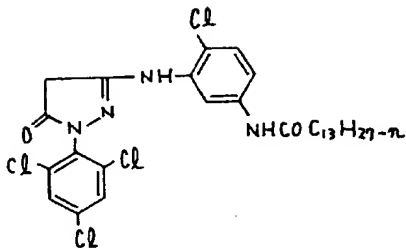
水酸化カリウム 2.0 g
 水を加えて全量を 1 l とし、pH 10.20 に調整する。
 (漂白定着タンク液)
 エチレンジアミンテトラ酢酸第 2 鉄
 アンモニウム 2 水塩 60 g
 エチレンジアミンテトラ酢酸 3 g
 チオ硫酸アンモニウム (70% 溶液) 100 ml
 亜硫酸アンモニウム (40% 溶液) 27.5 ml
 炭酸カリウムまたは水酢酸で pH 7.1 に調整し水を加えて全量を 1 l とする。

テスト No.	マゼンタカプラー	塗布直後の試料	40℃相対湿度65%にて 3週間放置した試料
		$S/S_0 \times 100$	$S/S_0 \times 100$
9	1	125	120
10	4	122	116
11	9	120	115
12	18	123	118
13	23	115	112
14	41	117	113
15	54	116	112
16	74	115	111
17	比較カプラー (1)	100	80
18	比較カプラー (2)	93	75

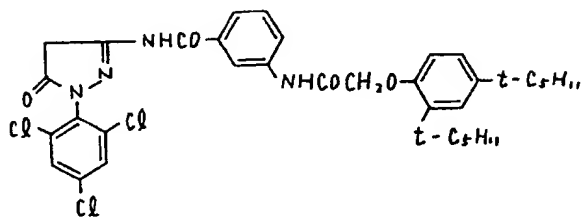
以下余白

以下余白

比較カプラー (1)



比較カプラー (2)



以下余白

第 2 表から明らかなように、比較例に比較して本発明のカプラーと色素の組合わせでは感度の点でも優れており、特に高温、高温下の保存条件において感度の低下が少ないことがわかる。
 又、カブリも比較例に比較して少なかった。
 また実施例中の増感色素 No. 109 に変えて No. 25、No. 26、No. 35、No. 44、No. 60、No. 68、No. 111、No. 112、No. 113、No. 114 を使用して本発明のカプラーと組合わせて試料を作成した時も前記と同様の効果が認められた。

特許出願人 小西六写真工業株式会社
 代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

第1頁の続き

	識別記号	庁内整理番号
⑥Int.Cl. ⁴		
// C 07 D 421/06		7431-4C
517/04		7822-4C
517/06		7822-4C
(C 07 D 421/06		
263:00		
293:00)		
(C 07 D 421/06		
277:00		
293:00)		

手続補正書 (自発)

昭和 年 月 日
60. 8. 13

特許庁長官 志賀 学殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願 第119362号

2. 発明の名称

写真要素

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 井手 恵生

4. 代理人 〒102

住所 東京都千代田区九段南2丁目2番8号

松岡九段ビル 電話263-9524

氏名 (7614) 弁理士 市之瀬 宮夫
市之瀬 宮夫
市之瀬 宮夫

5. 補正の対象

明細書全文の浄書(内容に変更なし)

6. 補正の内容

